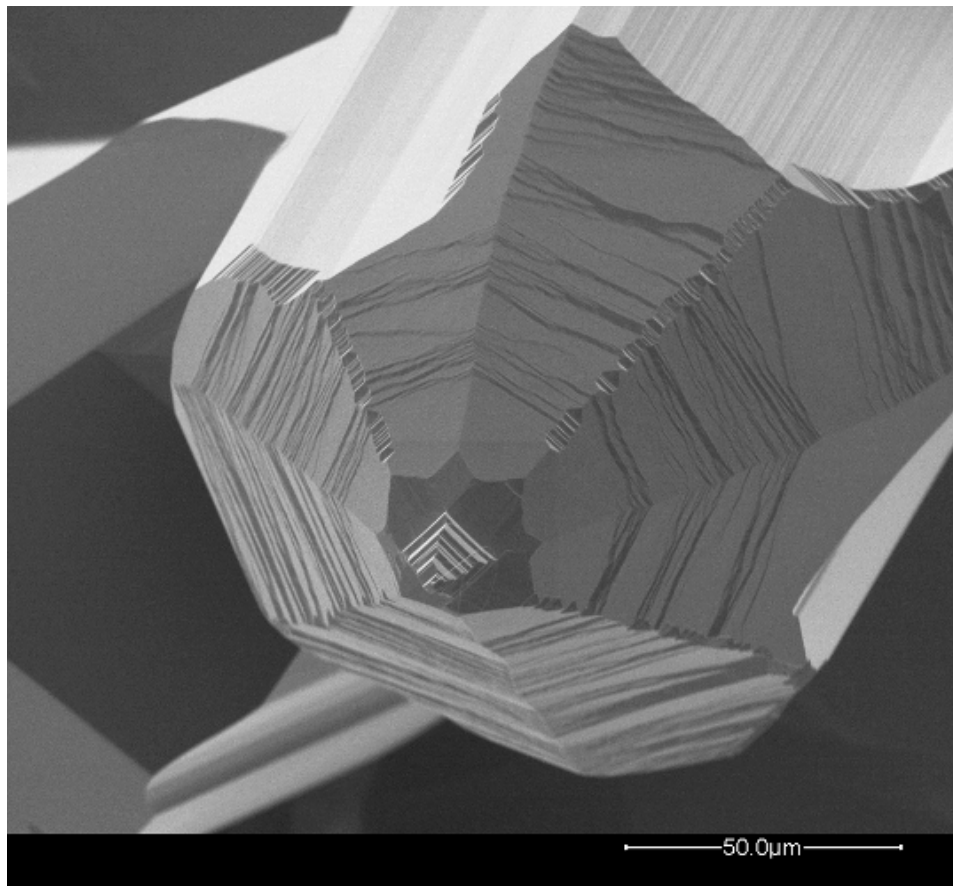


# Massetransport i $\text{TiO}_2$ under reduserende betingelser

Masteroppgaven i  
Materialer og Energi for Fremtiden

Materialkjemi



## Forord

Denne avhandlingen representerer arbeidet utført i løpet av mastergradstudiet i materialkjemi på programmet Materialer og Energi for Fremtiden, ved Fysisk institutt, Universitetet i Oslo. Arbeidet er utført ved Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi i Forskningsparken, i perioden august 2004 til juni 2006.

Jeg ønsker å takke min veileder, professor Truls Norby, for hjelp og støtte gjennom hele arbeidet. Jeg ønsker videre å takke han for inspirerende og interessante samtaler, og for å ha bidratt til å skape et engasjerende studiested.

Jeg vil spesielt takke doktor Reidar Haugsrud for alltid å ta seg tid til hjelp og veiledning, for usedvanlig høy tålmodighet samt for gode innspill og forslag, både teoretisk og eksperimentelt.

Jeg ønsker deretter å takke Sissel Jørgensen for en flott opplæring og hjelp i bruk av elektronmikroskopet, Anette Gunnæs for TEM analysene hun utførte for meg og ikke minst Ole Bjørn Karlsen for hjelp til mikroskopering og hans kunnskaper om krystallvekst. Harald og Christian, samt øvrige medstudenter og ansatte ved Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi må også takkes for givende diskusjoner, for råd og hjelp, og ikke minst for det gode sosiale miljøet.

Til slutt ønsker jeg å takke familie og venner for støtte og oppmuntring.

Universitetet i Oslo, juni 2006.

Camilla Kongshaug

## Sammendrag

En massetransport ble observert i  $\text{TiO}_{2-x}$  under reduserende betingelser. Transporten førte til dannelse av et tett oksidlag på prøvens ene overflate og porer på den andre overflaten. Hensikten med oppgaven var å finne drivkraften for denne transporten, da det ble antatt at prøven ikke sto i noen gradienter. Effekten ulike synteseprosedyrer hadde på massetransporten ble undersøkt i en målecelle, hvorav ingen viste seg å påvirke transporten. En temperaturgradient ble målt over prøvene. Denne gradienten resulterte i  $p\text{O}_2$  og  $p\text{Ti}$ -gradienter, som videre førte til gradient i kjemiske potensialer over prøvene. Temperaturgradienter ble derfor målt flere steder i ovnen. Deretter ble prøver satt i kontrollerte  $p\text{O}_2$ -gradienter, i 7 – 31 dager. Gradientene i kjemisk potensial over prøvene resulterte i kationtransport. Titanionene diffunderer fra området i prøven med høyest titanaktivitet til området med lavest titanaktivitet. På overflaten med lavest titanaktivitet reagerte titan med vann og dannet  $\text{TiO}_2$ . På overflaten med høyest titanaktivitet reagerte oksygen med hydrogen, og vann ble dannet.

Prøvenes overflater ble undersøkt i SEM. I tillegg til oksidlaget, vokste nåler, flak og fasetterte krystaller på prøvene. Nålene ble undersøkt i TEM. Tykkelsen på oksidlagene ble målt ved å støpe inn tverrsnitt av prøvene i plast. Uttrykk for veksthastighet og fluks ble utledet.

Vekst av det tette oksidlag kan være begrenset av bulkdiffusjon eller overflatereaksjoner. I oppgaven har fokuset ligget på diffusjon gjennom bulk. Oksidlagets veksthastighet kan ha vært begrenset av diffusjon gjennom hele prøven, eller diffusjon gjennom det tette oksidlaget. SEM-analyse av tverrsnittene viste at prøvens effektive tykkelse for diffusjon var tilnærmet lik konstant. En vekstmekanisme begrenset av diffusjon gjennom hele prøven er derfor lineær. Dersom veksten er begrenset av diffusjon gjennom det tette voksende oksidlaget kalles mekanismen parabolisk. Parabolisk oksidasjon er omvendt proporsjonal med tykkelsen på oksidlaget. Diffusjonskoeffisienten ble beregnet fra disse to modellene, med utgangspunkt i Wagners oksidasjonsteori. Resultatene stemte godt overens med litteraturverdier, og ga en indikasjon på at veksten kan ha vært kontrollert av bulkdiffusjon gjennom hele prøven.

Faseterte rutilkrystaller med veldefinerte flater vokste på overflatene med lavest titanaktivitet. Krystallene så ikke ut til å vokse med en foretrukket orientering. Det ble observert nåler på alle overflatene. Nålenes lengde og bredde var henholdsvis 1 - 150  $\mu\text{m}$  og 20 – 1000 nm. Diffraksjonsmønster av nålene fra TEM-analysen bestemte at krystallstrukturen til nålene hadde to vikler på  $90^\circ$  og en på  $120^\circ$ , de var ikke rutil. Vekst av nåler kan ha funnet sted på grunn av dannelsen av det stabile  $\text{TiCl}_4$ -molekylet, eller ved en mekanisme basert på overflatediffusjon.

TiO<sub>2</sub> kan være aktuell som en blandet proton- og elektronleder, for bruk i hydrogenpermeable membraner. Hydrogenfluks gjennom TiO<sub>2</sub> ble beregnet, basert på data fra litteratur, og sammenliknet med Tm-dopet SrCeO<sub>3</sub>. Hydrogenfluks i TiO<sub>2</sub> ble ca. tre dekader lavere enn fluksen i Tm-dopet SrCeO<sub>3</sub> ved 900 °C. Dersom metalloksider skal fungere som separasjonsmembraner må kationtransporten være lav. I oppgaven blir det utledet en formel, som viser hvordan en temperaturgradient over prøven kan motvirke kationtransport i metalloksider på formen MO<sub>2</sub>, dersom metalloksidet står i en pO<sub>2</sub>-gradient.



|   |           |
|---|-----------|
| FORORD.....   | 3         |
| SAMMENDRAG.....   | 4         |
| <b>1. INNLEDNING.....</b>                                       | <b>8</b>  |
| <b>2. TEORI.....</b>  | <b>10</b> |
| 2.1 DEFEKTKJEMI.....  | 10        |
| 2.2 DIFFUSJON .....   | 14        |
| 2.3 OKSIDASJON AV METALLER .....                                | 17        |
| 2.4 WAGNERS LIKNING .....                                       | 19        |
| 2.5 KRYP.....   | 23        |
| <b>3. LITTERATUR.....</b>                                       | <b>24</b> |
| 3.1 STRUKTUR .....  | 24        |
| 3.2 IKKE-STØKIOMETRI OG LEDNINGSEVNE I $\text{TiO}_{2-x}$ ..... | 25        |
| 3.3 KRYSTALLOGRAFISKE SKJÆRPLAN .....                           | 31        |
| 3.4 DIFFUSJON .....   | 33        |
| 3.5 KRYP I $\text{TiO}_2$ .....                                 | 41        |
| 3.6 OKSIDASJON AV TITAN.....                                    | 42        |
| 3.7 OVERFLATEKINETIKK .....                                     | 44        |
| 3.8 NÅLVEKST .....  | 44        |
| <b>4. EKSPERIMENTELT.....</b>                                   | <b>46</b> |
| 4.1 PRØVEPREPARERING .....                                      | 46        |
| 4.2 APPARATUR .....   | 51        |
| 4.3 FORSØKSBETINGELSER.....                                     | 57        |
| 4.4 PRØVEKARAKTERISERING .....                                  | 59        |
| <b>5. RESULTATER.....</b>                                       | <b>62</b> |
| 5.1 SINTRING .....  | 62        |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 5.2       | MASSETRANSPORT .....   | 62         |
| 5.3       | KRYSTALLVEKST .....  | 72         |
| 5.4       | NÅLVEKST .....   | 76         |
| 5.5       | TEMPERATURGRADIENT .....   | 82         |
| 5.6       | PARTIALTRYKK OVER PRØVENE .....                                  | 83         |
| 5.7       | KVANTIFISERING AV MASSETRANSPORT VED SEM. TVERRSNITTANALYSE..... | 86         |
| 5.8       | DIFFUSJON I $\text{TiO}_{2-x}$ .....                             | 94         |
| <b>6.</b> | <b>DISKUSJON .....</b>   | <b>101</b> |
| 6.1       | VEKSTMEKANISMER FOR DANNELSEN AV OKSIDLAGET .....                | 101        |
| 6.2       | NÅLER, FLAK OG KRYSTALLER PÅ OVERFLATEN .....                    | 106        |
| 6.3       | $\text{TiO}_2$ SOM EN HYDROGENGASSEPARASJONSMEMBRAN .....        | 108        |
| <b>7.</b> | <b>KONKLUSJON .....</b>  | <b>113</b> |
|           | <b>REFERANSER .....</b>  | <b>119</b> |
|           | <b>APPENDIKS .....</b>   | <b>119</b> |

# 1. Innledning

## *Hydrogenseparasjonsmembraner*

Blandet ionisk- og elektronisk ledende tette membraner er i dag aktuelle for ulike formål, eksempelvis som elektroder i brenselceller, som gassensorer, som elektrokatalysatorer og som gasseparasjonsmembraner. Slike membraner separerer selektivt hydrogen uten bruk av elektroder eller ytre kraft. Interessen for denne type membraner har økt betydelig de siste årene, i hovedsak på grunn av behovet for hydrogen som rent brensel. Ideen om å inkorporere slike membraner i andre prosesser har videre bidratt til et økt fokus. Hydrogenseparasjonsmembraner kan eksempelvis integreres i et gasskraftverk, hvor hydrogen blir separert fra syntesegassen.

Hydrogenfluksen proton- og elektronledende separasjonsmembraner er omvendt proporsjonal med tykkelsen på membranen. Derfor er det vanlig å legge tynne membraner på porøst bæremateriale. Bærematerialet har mekanisk styrke, mens membranen er den selektive delen.

Transport av mobile komponenter finner sted i materialer utsatt for termodynamiske gradienter, som eksempel gradienter i kjemisk potensial, temperatur, trykk osv. Slike kationtransporter er kilder til degraderingsprosesser, som segregering (demixing), dekomponering, forflyttelse av membranene og endret morfologi. Flere materialer har relativt høy protonisk- og ionisk ledningsevne ved høye temperaturer, men færre materialer er stabile ved betingelsene som er nødvendig for å separere hydrogen. Videre er det viktig at materialet er kjemisk og mekanisk kompatibelt med andre materialer, som forseglings- og bærematerialet. Molekyler som  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  eller andre svovelholdige urenheter kan føre til nedbrytning av membranen. Det er derfor ønskelig med en membran som er stabil mot degradering. Akseptordopet  $\text{SrCeO}_3$  er regnes for å være en av de beste blandet proton- og elektronledende membranene pr. i dag. Membraner av denne typen er i midlertidig ikke stabile i  $\text{CO}_2$ -atmosfærer. Det søkes derfor etter alternative hydrogenpermeable membraner.

## *Målet med oppgaven*

Ledningsevne- og diffusjonsmålinger har indikert at  $\text{TiO}_2$  kan være aktuell som en blandet proton- og elektronledende membran [1, 2]. Gruppen for Faststoff Elektrokjemi ved T. Norby forsøkte derfor å måle fluks i  $\text{TiO}_2$ . Forsøket resulterte i en uvanlig massetransport der hele materialet beveget seg. Porer ble dannet på prøvens ene sideflate, og krystaller på den andre. Målet med denne oppgaven var å reproducere transporten, bestemme forhold hvor transporten opptrer, samt finne drivkraften for massetransporten. Dersom denne drivkraften ble funnet var det ønskelig å kontrollere den, samt å bestemme transportkoeffisienter for kationtransporten. Massetransport er normalt uønskelig i separasjonsmembraner. I dette tilfellet kunne det tenkes at massetransporten kunne brukes til å lage tynne og tette membraner på porøse prøver. Membranen ville da vært stabilt i forhold til bærematerialet,

stabilt ved høye temperaturer, i reduserende betingelser og i CO<sub>2</sub>. I det følgende vil det bli vist hvordan disse målene ble nådd.

## 2. Teori

### 2.1 Defektkjemi

Over det absolutte nullpunkt vil et krystallinsk materiale inneholde defekter. Opp til en gitt defektkonsentrasjon er det alltid termodynamisk gunstig å ha defekter i et materiale.

Krystallinske materials egenskaper bestemmes i stor grad av type defekter samt defektkonsentrasjonen. Defekter kan deles inn i struktur- og elektroniske defekter.

Strukturdefekter deles videre inn i punkt-, linje- og plandefekter. Punktdefekter og elektroniske defekter beskrives ved Kröger-Vink notasjonen [3].

#### 2.1.1 Strukturdefekter

##### ***Punktdefekter***

En punktdefekt er en ufullkommenhet i et gitter og involverer kun et atom eller en gitterplass, samt dens umiddelbare naboer. Eksempler på dette er tomme gitterplasser, vakanser, atomer som ikke er lokalisert på en gitterplass, interstitielle defekter, samt fremmedatomer. Punktdefekter kan være ladede eller nøytrale.

Det finnes to typer punktdefekter, intrinsiske og ekstrinsiske. Intrinsiske defekter forekommer i rene materialer, og et minimum av disse må være tilstede ut i fra termodynamiske betingelser. Disse dannes uten interaksjoner mellom materialet og omgivelsene. Eksempler på intrinsiske defektreaksjoner er dannelsen av Schottky- eller Frenkel defektpar. Defekter som bestemmes av urenhetsnivået kalles ekstrinsiske defekter. Disse dannes ved interaksjoner mellom materialet og omgivelsene. Et eksempel på en ekstrinsisk reaksjon er vist i Likning 2.2 under. Dannelse av defekter er beskrevet i det kommende kapittelet.

Det er vanlig å anta at defektene er uassosierte punkter jevnt fordelt over materialet. Som regel gjelder dette kun ved lave defektkonsentrasjoner. Ved høyere konsentrasjoner vil defektene påvirke hverandre. Et eksempel er dannelse av klynger, hvor punktdefekter med ulik ladning tiltrekkes av hverandre. Et annet eksempel er at hele linjer av defekter elimineres og nye strukturer dannes. Sistnevnte er beskrevet under plandefekter.

##### ***Linjedefekter***

Linjedefekter, som også kalles dislokasjoner, er en konstant forflytning av et gitter i en bestemt endimensjonal retning. De to hovedtypene er kantdislokasjoner og skrudislokasjoner. En kantdislokasjon er et plan av atomer som kun går halve veien gjennom krystallstrukturen. Dersom linjedefekten skyver en samlet gruppe av ioner ned eller opp og forårsaker en skru liknende formasjon, dannes skrudislokasjoner.

## **Plandefekter**

Plandefekter inkluderer korngrenser, ytre og indre overflater, stablefeil samt krystallografiske skjærplan.

Krystallografiske skjærplan er tynne lameller av ulik struktur og komposisjon. De opptrer i reduserte materialer med underskudd på oksygen. Når oksygenvakanser dannes vil de lokaliseres i plan, og det oppstår store lag av ustabile ledige atomplasser. Materialet vil derfor forskyves mot vakansene og danne en ny struktur med en annen komposisjon, et skjærplan. Jo mer redusert materiale, jo flere plan oppstår. Resultatet blir en homolog serie av oksidstrukturer med ulik komposisjon, hvor skjærplan ødelegger den langtrekkende symmetrien som finnes i et gitter.

### **2.1.2 Elektroniske defekter**

Elektroniske defekter er elektroner eller tomme elektrontilstander (elektronhull). Elektronene kan dannes ved eksitasjon av valenselektroner, eller i forbindelse med dannelsen av punktdefekter. Elektronisk ledningsevne bestemmes av transporten til eksiterte elektroner eller elektronhull, og kalles henholdsvis n- og p- ledningsevne. Ledningsevnen bestemmes av type materiale, samt dets defekter.

### **2.1.3 Støkiometri og dannelse av defekter**

Komponenter kan være støkiometriske eller ikke-støkiometriske. I støkiometriske komponenter er sammensetningen konstant. Dersom det dannes en defekt i et støkiometrisk materiale må det også dannes en annen defekt med motsatt effektiv ladning. Da opprettholdes elektronøytraliteten. Dette er tilfelle for et Frenkel-defektpar:

$$O_O^x = V_O^{\bullet\bullet} + O_i^{\prime\prime} \quad (2.1)$$

I ikke-støkiometriske materialer vil defekten komme fra endring i komponentens sammensetning. Elektronøytraliteten kan da opprettholdes ved dannelse av en elektronisk defekt. Et eksempel på dette er dannelse av oksygenvakanser:

$$O_O^x = V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + 1/2 O_2(g) \quad (2.2)$$

Intrinsik eksitasjon av valenselektroner til elektroner og hull kan skrives på følgende måte:

$$0 = e' + h^{\bullet} \quad (2.3)$$

I en defektligning er det viktig og oppfylle kriteriet om massebalanse og elektronøytralitet. Det er videre viktig at forholdet mellom regulære gitterplasser holdes konstant.

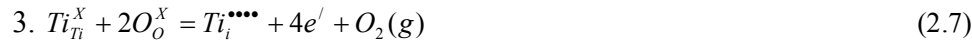
Dersom det antas at defektene er tilfeldig fordelt i komponenten og at de ikke innvirker på hverandre, kan likevektskonstanten settes opp. For dannelse av oksygenvakanser er den gitt ved

$$K_{V_o^{\bullet\bullet}} = [V_o^{\bullet\bullet}] n^2 p_{O_2}^{1/2} [O_o^X]^{-1} \quad (2.4)$$

Dersom konsentrasjonene uttrykkes i form av molfraksjoner er  $[O_o^X] = [M_M^X] = 1$  for et metalloksid.

## 2.1.4 Defekter i TiO<sub>2</sub>

I litteraturen er det ingen generell enighet om defektstrukturen til TiO<sub>2</sub> og hvilke type punktdefekter som dominerer (se Kapittel 3). Det vil her bli tatt utgangspunkt i oksygenvakanser, treverdige titaninterstitielle og fireverdige titaninterstitielle, samt elektroniske defekter. Dannelsen av disse defektene, samt reaksjonenes likevektskonstanter er gitt under:



$$1. K_1 = [V_o^{\bullet\bullet}] \cdot n^2 \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot [O_o^X]^{-1} \quad (2.9)$$

$$2. K_2 = [Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}] \cdot n^3 \cdot p_{O_2} \cdot [O_o^X]^{-2} \cdot [Ti_{Ti}^X]^{-1} \quad (2.10)$$

$$3. K_3 = [Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] \cdot n^4 \cdot p_{O_2} \cdot [O_o^X]^{-2} \cdot [Ti_{Ti}^X]^{-1} \quad (2.11)$$

$$4. K_i = n \cdot p \quad (2.12)$$

### **Konsentrasjon av defekter som funksjon av oksygentrykk**

Prinsippet om elektronøytralitet (se [4]) krever følgende:

$$2[V_o^{\bullet\bullet}] + 3[Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}] + 4[Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] + p = n \quad (2.13)$$

Ved ulike oksygenpartialtrykk vil ulike defekter dominere. Disse defektene vil alltid bli kompensert av elektroner, så lenge materialet ikke er dopet eller inneholder store mengder urenheter. Dersom hull dominerer og blir kompensert av elektroner, er vi i likevektsområdet for intrinsisk ionisering. Da er  $(2[V_O^{\bullet\bullet}] + 3[Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}] + 4[Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}]) \ll p = n$  og den forenklete elektronøytraliteten blir  $p = n$ . Dersom oksygenvakanser dominerer vil elektronøytraliteten være  $2[V_O^{\bullet\bullet}] = n$ . Ved å sette elektronøytralitetsuttrykket inn i likevektsuttrykket for dannelse av defekter får vi forholdet mellom defektkonsentrasjon og oksygenpartialtrykk i det aktuelle området:

$$1. \quad n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] = K_1^{1/3} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{-1/3} \cdot pO_2^{-1/6} \quad (2.14)$$

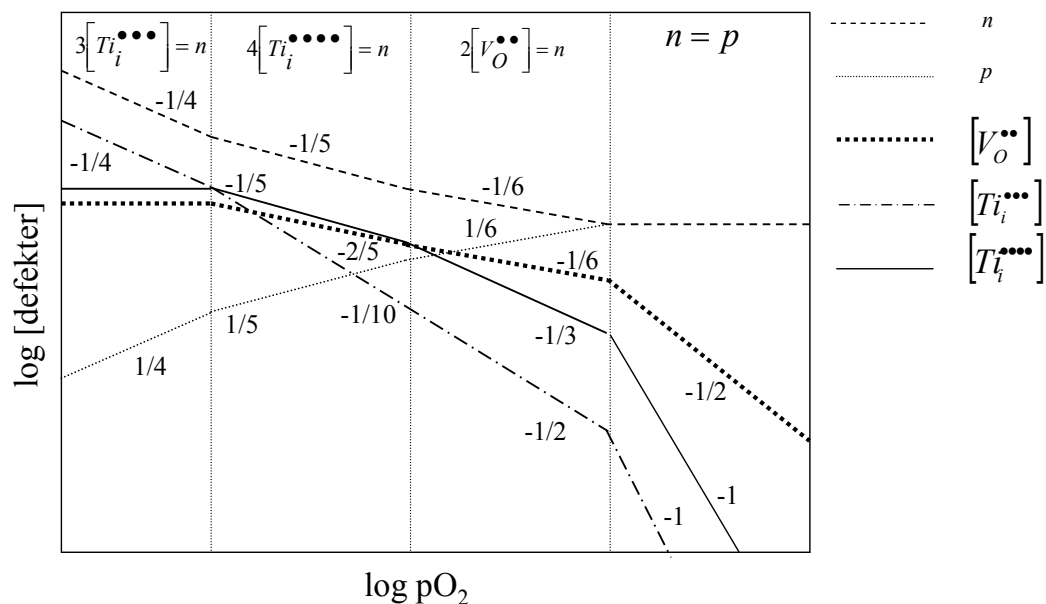
$$2. \quad n = 3[Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}] = K_2^{1/4} \cdot \left(\frac{1}{3}\right)^{-1/4} \cdot pO_2^{-1/4} \quad (2.15)$$

$$3. \quad n = 4[Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] = K_3^{1/5} \cdot \left(\frac{1}{4}\right)^{-1/5} \cdot pO_2^{-1/5} \quad (2.16)$$

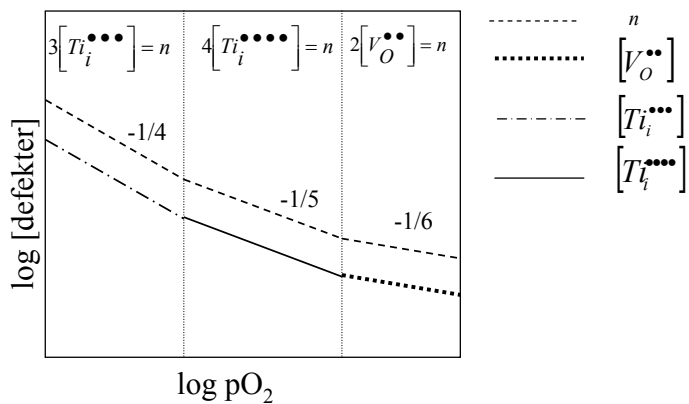
$$4. \quad n = K_i \cdot p \quad (2.17)$$

Dette forholdet, som gir defektkonsentrasjon som funksjon av oksygenpartialtrykk, er vist i et Brouwerdiagram, Figur 2.1. Diagrammet er delt inn i fire områder hvor de fire ulike defektene dominerer. Diagrammet viser at  $TiO_2$  er en n-leder under reduserende betingelser. Figur 2.2 viser et forenklet Brouwerdiagram, hvor konsentrasjon av hull og minoritetsdefekter er utelatt, og vinklene overdrevet.





Figur 2.1: Brouwerdiagram som viser at  $\text{TiO}_2$  er en  $n$ -leder ved reduserende betingelser.



Figur 2.2: Forenklet Brouwerdiagram hvor konsentrasjon av hull og minoritetsdefekter er utelatt, og vinklene som illustrerer proporsjonaliteten er overdrevet.

## 2.2 Diffusjon

Diffusjon forekommer når defekter forflytter seg i et materiale. Når punktdefekter forflytter seg skjer gitterdiffusjon. Diffusjon kan også forekomme langs dislokasjoner, korgrenser samt indre og ytre overflater. Diffusjon i et materiale er avhengig av temperatur, partialtrykk til komponentene, mikrostruktur, kornstørrelse, porøsitet osv. Massetransport, faststoff reaksjoner, gass-metall reaksjoner, sintring og krep er i stor grad bestemt av diffusjon i materialene.

## 2.2.1 Diffusjonsmekanismer

Gitterdiffusjon av punktdefekter i et materiale skjer via flere ulike mekanismer, avhengig av type defekt. De mest aktuelle mekanismene vil bli kort forklart.

### ***Vakansmekanismen***

Dersom et atom på en normal gitterposisjon beveger seg til en uokkupert gitterposisjon skjer en vakansdiffusjon. Atomet beveger seg da i motsatt retning av vakansen.

### ***Interstitiell mekanismen***

Dersom et atom på en interstitiell plass beveges seg til en ny uokkupert interstitiell plass kalles mekanismen interstitiell diffusjon. Denne mekanismen fører til større uorden i gitteret, og skjer oftest når det interstitielle atomet er lite i forhold atomene på normale gitterplasser.

### ***"Interstitialcy" mekanismen***

Dersom et interstitielt atom dytter et annet atom på en normal gitterplass til en interstitiell plass, og selv okkuperer den normale gitterplassen, kalles mekanismen "interstitialcy" diffusjon. Diffusjonen kan være kolineær eller ikke- kolineær ettersom hvor atomet på normal gitterplass blir dyttet.

### ***Diffusjon av protoner i metalloksider***

Protoner vil bevege seg på en noe annerledes måte enn andre ioner i et materiale. Det er fordi de ikke har valenselektroner, og derfor ikke kan eksistere uten elektronskyen til vertsatomene. Når protoner løses i metalloksider vekselvirker de kraftig med oksygenioner og danner hydroksidioner. Protoner kan diffundere på to ulike måter, med "fri-proton" mekanismen (Grotthussmekanismen) og "vognmekanismen".

I "fri-proton" mekanismen hopper protoner fra et oksygen i gitterposisjon, til et annet. Etter hvert hopp roterer protonet slik at det kommer i riktig posisjon, i forhold til neste hopp. Selve hoppet er det hastighetsbestemmende leddet. I "vognmekanismen" vil hele hydroksidionet diffundere, ikke bare protonet. Hydroksidet kan bevege seg med vakansdiffusjon eller interstitiell diffusjon. Det antas at hydroksidionet har lavere aktiveringsenergi for diffusjon enn oksygenionet, da hydroksidionet har noe mindre radius. Av den grunn kan også tilstedeværelsen av protoner øke mobiliteten til oksygenioner i et gitter.

## 2.2.2 Selvdifusjon og tracerdiffusjon

Selvdifusjon forekommer dersom atomer i homogene krystaller diffunderer uten å være i en kjemisk gradient. Diffusjonen er termisk aktivert. Sannsynligheten for diffusjon av atomer er like stor i alle retninger. Med tracer-teknikker kan selvdifusjon måles relativt godt. I slike metoder tilsettes isotoper som tracere. Deres diffusjon er relativt lik selvdifusjonen til

vertsatomene. Selvdifusjon- og tracerdifusjonskoeffisienten er relatert til hverandre ved følgende uttrykk:

$$D_t = D_s^* f \quad (2.18)$$

der  $D_t$  er tracerdifusjonskoeffisienten,  $D_s^*$  er selvdifusjonskoeffisienten og  $f$  er en korrelasjonskoeffisient. Krystallstrukturen og diffusjonsmekanismen bestemmer verdien til  $f$ .

### 2.2.3 Diffusjon av punktdefekter

Diffusjon av punktdefekter er direkte relatert til diffusjon av ioniske specier. Forholdet er tilnærmet lik:

$$D_d c_d = D_s^* c \quad (2.19)$$

der  $D_d$  er defektdifusjonskoeffisienten,  $D_s^*$  er selvdifusjonskoeffisienten,  $c_d$  konsentrasjon av defekter og  $c$  er konsentrasjon av ioniske specier.

### 2.2.4 Kjemisk diffusjon

Den kjemiske diffusjonskoeffisienten inngår i Ficks første lov. Loven gir diffusjon av partikler i en bestemt konsentrasjonsgradient. Den relaterer fluks i et materiale til konsentrasjon av partikler ved konstant temperatur og trykk. Det antas at diffusjon av partikler kun skjer i en retning og inntreffer for å minske konsentrasjonsgradienten. Ficks første lov er gitt:

$$j = -\tilde{D}_i \left( \frac{dc_i}{dx} \right)_t \quad (2.20)$$

der  $j$  er partikkelfluksen,  $\frac{dc_i}{dx}$  er partikkelens konsentrasjonsgradient og  $\tilde{D}_i$  er den kjemiske diffusjonskoeffisienten. Det negative fortegnet indikerer at partiklene beveger seg fra høy til lav konsentrasjon. Loven sier videre at jo høyere gradient jo større fluks. Den kjemiske diffusjonskoeffisient sier ikke noe om selvdifusjonskoeffisienten til hver partikkel, og koeffisienten er heller ikke konstant. Som regel brukes denne diffusjonskoeffisienten kun når vi ønsker å relatere fluksen til konsentrasjonsgradienten.

Kun når partikkelen som diffunderer er effektiv nøytral og beveger seg uavhengig av andre partikler, er den kjemiske diffusjonskoeffisienten lik selvdifusjonskoeffisienten. Som regel er de fleste diffusjonsfenomen kun små forstyrrelser i den termiske selvdifusjonen, og da brukes selvdifusjonskoeffisienten som en approksimasjon.

## 2.2.5 Ambipolar diffusjon

Den ambipolare diffusjonskoeffisienten er gitt i Likning 2.21:

$$D_{\text{amb}} = D_{\text{ion}} t_{e^-} \quad (2.21)$$

der  $D_{\text{ion}}$  er diffusjonskoeffisienten til et ion,  $t_{e^-}$  er elektronenes transporttall og  $D_{\text{amb}}$  er den ambipolare diffusjonskoeffisienten. Denne termiske diffusjonen har en tilfeldig mobilitet, som i selvdifusjon, men den er begrenset av det tregeste at de to ambipolare partiklene.

## 2.3 Oksidasjon av metaller

Hastighetsraten til oksidasjon av metaller er avhengig av temperatur, oksygenpartialtrykk, reaksjonstid, overflatebehandling og førbehandling av metallet. De mest vanlige hastighetsuttrykkene er logaritmiske, parabolske eller lineære.

### 2.3.1 Logaritmisk

Oksidasjonen skjer her normalt ved lave temperaturer, ca 300 – 400 °C, hvor reaksjonen først er rask og deretter faller ned til en lav og nesten neglisjerbar hastighet. Flere teorier har blitt foreslått som forklaring på denne type vekst, men de ulike hastighetsuttrykkene har vært vanskelige å skille fra hverandre. Se [5] for mer detaljert beskrivelse.

### 2.3.2 Parabolsk

Ved denne type oksidasjon er selvdifusjonsprosessen hastighetsbestemmende. Hastighetslikningen kan beskrives som

$$\frac{dx}{dt} = k_p^* \frac{1}{x} \quad (2.22)$$

hvor  $k_p^*$  er den parabolske hastighetskonstanten,  $t$  er reaksjonstiden og  $x$  er tykkelsen på oksidlaget. Prosessen inkluderer uniform diffusjon av en eller begge reaktanter gjennom en voksende kompakt skala eller en uniform diffusjon av gas inn i metallet. Dette er beskrevet mer detaljert i Kapittel 2.3.5, under Wagners oksidasjonsteori.

### 2.3.3 Lineær

Denne type oksidasjon kan beskrives som

$$\frac{dx}{dt} = k_l^* \quad (2.23)$$

hvor  $k_1^*$  er den lineære hastighetskonstanten. Her er hastigheten konstant med reaksjonstiden, i motsetning til logaritmisk og parabolisk vekst. Reaksjonen er derfor uavhengig av mengde gass eller metall som er forbrukt, og også tykkelsen på det voksende oksidlaget. I slike reaksjoner er overflate- eller faseovergangsprosesser hastighetsbestemmende.

### 2.3.4 Kombinasjon av hastighetslikninger

Ofte skjer veksten ved en kombinasjon av flere vekstmekanismer. Dette kan for eksempel være tilfellet dersom to konkurrerende mekanismer skjer samtidig, en som dominerer i begynnelsen av prosessen og en som tar over etter en lengre oksidasjon. Ved høye temperaturer forekommer det ofte en kombinasjon av lineær og parabolisk oksidasjon. Dette kan være tilfellet dersom overflatereaksjoner først er hastighetsbegrensende, men når det tette oksidlaget vokser blir reaksjonen diffusjonsbegrenset.

Ved de ulike hastighetsuttrykkene antas det at overflatearealet er konstant med tid. Dette er ikke helt korrekt, ettersom oksidveksten endrer topografien til metaller og oksidlaget har et annet molart volum. Dette fører til avvik fra hastighetsuttrykkene.

#### *Oksygentrykkavhengighet*

Dersom reaksjonen er lineær og avhengig av oksygenadsorpsjon, er veksten svært avhengig av oksygenpartialtrykket. Dersom reaksjonen er parabolisk, og avhengig av diffusjon i materialet, vil oksygenadsorpsjon skje raskt og ikke være det hastighetsbegrensende leddet. Grenseflatereaksjoner vil heller ikke være hastighetsbegrensende. I slike tilfeller er oksygentrykkavhengigheten begrenset til defektstrukturen i materialet, og dissosiasjonstrykket til oksidet. Parabolisk oksidasjon er beskrevet nærmere under.

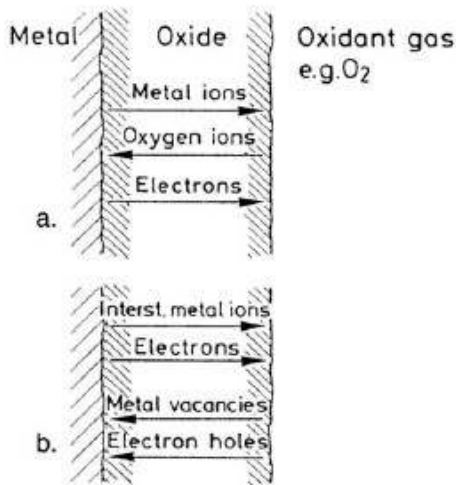
### 2.3.5 Wagners oksidasjonsteori

Carl Wagner utviklet en teori for oksidasjon av metaller. Dersom oksidasjonen skjer under høy temperatur dannes et tett oksidlag på metallet. Reaksjonshastigheten for denne veksten er invers proporsjonal med tykkelsen på laget. Veksten er parabolisk, og hastighetsuttrykket er gitt i Likning 2.22. Det eksisterer en gradient i oksygenpartialtrykk over oksidlaget, og den drivende kraften for reaksjonen er den kjemiske gradienten. Dersom det er nok oksygen på oksidoverflaten vil reaksjonen være bestemt av diffusjon av reaktanter og transport av elektroner gjennom det tette laget. Det antas at diffusjonen gjennom laget er homogen. Wagner gjorde visse antagelser da han utviklet teorien.

1. Reaksjonene ved grenseflaten mellom metall og oksid samt grenseflaten mellom oksid og gass, er raske og i termodynamisk likevekt. Gitterdiffusjon av reagerende ioner eller transport av elektroner gjennom det tette laget er derfor hastighetsbestemmende og vil være avgjørende for reaksjonen.

2. Gitterdiffusjon antas og skje pga punktdefekter.
3. Ioner og elektroner migrerer uavhengig av hverandre og det finnes en lokal likevekt i oksidet.

Dannelsen av et slikt tett enfaseoksidlag, hvor veksten skjer via gitterdiffusjon, er vist i figuren under.



Figur 2.3: Vekst av et tett enfaseoksidlag, hvor veksten skjer via gitterdiffusjon. a) viser transport prosessen illustrert ved transport av reagerende ioner, b) viser transport prosessen illustrert ved transport av viktige punktdefekter [4].

## 2.4 Wagners likning

Dersom en partikkel  $i$  er i en gradient av et potensial  $P_i$ , får vi en flukstetthet  $j_i$  av partikkelen som er proporsjonal med selvdifusjonskoeffisienten  $D_i$ . Dersom potensialet er elektrokjemisk får vi følgende likning:

$$j_i = -\frac{D_i c_i}{kT} \frac{d\eta_i}{dx} \quad (2.24)$$

hvor  $T$  er temperaturen,  $c_i$  er konsentrasjonen til den diffunderende partikkelen,  $\eta_i$  er det elektrokjemiske potensialet og  $k$  er Boltzmanns konstant. Det elektrokjemiske potensialet er gitt som

$$\eta_i = \mu_i + z_i e \phi \quad (2.25)$$

og

$$j_i = -\frac{D_i c_i}{kT} \left[ \frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (2.26)$$

hvor  $z$  er antall totalelementærladninger  $e$  av den diffunderende partikkelen.  $d\mu_i/dx$  er den endimensjonale kjemiske gradienten, mens  $d\phi/dx$  er den elektriske gradienten. Nernst-Einstein relasjonen uttrykker diffusjonskoeffisient i form av mobilitet eller ledningsevne

$$D_i = u_i \frac{kT}{z_i e} = \sigma_i \frac{kT}{c_i z_i^2 e^2} \quad (2.27)$$

hvor  $u_i$  er partikkelens mobilitet og  $\sigma_i$  er partikkelens ledningsevne. Ved å erstatte diffusjonskoeffisienten i Likning 2.26 med Nernst-Einstein relasjonen fåes et alternativt uttrykk for partikkelfluksen

$$j_i = -\frac{\sigma_i}{(z_i e)^2} \left[ \frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (2.28)$$

Den totale strømtettheten over alle partiklene,  $k$ , i et materiale er

$$i_{tot} = \sum_k z_k e j_k = -\sum_k \frac{\sigma_k}{(z_k e)^2} \left[ \frac{d\mu_k}{dx} + z_k e \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (2.29)$$

Den totale ledningsevnen og transporttall,  $t_k$ , er gitt under:

$$\sigma_{tot} = \sum_k \sigma_k \quad (2.30)$$

$$t_k = \frac{\sigma_k}{\sigma_{tot}} \quad (2.31)$$

Ved kombinasjon av Likning 2.29, 2.30 og 2.31 fås et uttrykk for gradienten i elektrisk potensial

$$\frac{d\phi}{dx} = -\frac{i_{tot}}{\sigma_{tot}} - \sum_k \frac{t_k}{z_k e} \frac{d\mu_k}{dx} \quad (2.32)$$

## 2.4.1 Diffusjon av kationer i $\text{TiO}_2$

Fluks av  $\text{Ti}^{4+}$  i  $\text{TiO}_2$  er gitt som

$$j_{\text{Ti}^{4+}} = -\frac{\sigma_{\text{Ti}^{4+}}}{(z_{\text{Ti}^{4+}} e)^2} \left[ \frac{d\mu_{\text{Ti}^{4+}}}{dx} + z_{\text{Ti}^{4+}} e \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (2.33)$$

og gradienten i elektrisk potensial blir

$$\frac{d\phi}{dx} = -\frac{i_{tot}}{\sigma_{tot}} - \frac{t_{Ti^{4+}}}{z_{Ti^{4+}} e} \frac{d\mu_{Ti^{4+}}}{dx} + \frac{t_{e^-}}{z_{e^-} e} \frac{d\mu_{e^-}}{dx} \quad (2.34)$$

Det gir uttrykket

$$j_{Ti^{4+}} = +\frac{t_{Ti^{4+}}}{2e} \frac{i_{tot}}{1} - \frac{\sigma_{Ti^{4+}} t_{e^-}}{8e^2} \left[ \frac{t_{e^-}}{t_{e^-}} \frac{d\mu_{Ti^{4+}}}{dx} + \frac{4t_{e^-}}{1} \frac{d\mu_{e^-}}{dx} \right] \quad (2.35)$$

hvor  $t_{Ti^{4+}} = \frac{\sigma_{Ti^{4+}}}{\sigma_{tot}}$ .

Den elektrokjemiske likevekten mellom ladede og nøytrale ioner er  $Ti^{4+} + 4e^- = Ti(g)$  og kan uttrykkes i form av kjemisk potensial,  $\mu_{Ti^{4+}} + 4\mu_{e^-} = \mu_{Ti}$  og  $d\mu_{Ti^{4+}} + 4d\mu_{e^-} = d\mu_{Ti}$ . Det kjemiske potensialet til ladede partikler er ikke veldefinert, så potensialet til nøytrale partikler er ønskelig. Alle ladede ioner i flukslikningen erstattes derfor med nøytrale ioner og vi får uttrykket:

$$j_{Ti^{4+}} = +\frac{t_{Ti^{4+}}}{2e} \frac{i_{tot}}{1} - \frac{\sigma_{Ti^{4+}} t_{e^-}}{8e^2} \frac{d\mu_{Ti}}{dx} \quad (2.36)$$

$i_{tot} = 0$  og flukstettheten er gitt

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{\sigma_{Ti^{4+}} t_{e^-}}{8e^2} \frac{d\mu_{Ti}}{dx} \quad (2.37)$$

Dette uttrykket gir fluksen i et gitt punkt i materialet. For å oppnå en konstant flukstetthet blir fluksen integrert over tykkelsen på det tette oksidlaget i prøven.

$$\int_I^{\Pi} j_{Ti^{4+}} dx = \int_I^{\Pi} -\frac{\sigma_{Ti^{4+}} t_{e^-}}{8e^2} d\mu_{Ti} \quad (2.38)$$

Ved å bruke

$$\mu_{Ti(g)} = \mu_{Ti^{4+}}^o + kT \ln p_{Ti} \quad (2.39)$$

og

$$d\mu_{Ti(g)} = kT d \ln p_{Ti} \quad (2.40)$$

får vi uttrykket:



$$\int_I^{\Pi} j_{Ti^{4+}} dx = \int_I^{\Pi} -\frac{\sigma_{Ti^{4+}} t_{e^-}}{8e^2} kT d \ln p_{Ti} \quad (2.41)$$

Videre er  $\sigma_{Ti^{4+}} = \sigma_{tot} t_{Ti^{4+}}$ . Mobiliteten til elektroner er mye høyere enn til titanionene, og  $t_{Ti^{4+}} \ll t_{e^-}$ . Transporttallet til elektroner settes lik en,  $t_{e^-} \approx 1$ .

Vi får så følgende uttrykk

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{kT}{8e^2 X_I} \int_I^{\Pi} \sigma_{Ti^{4+}} d \ln p_{Ti} \quad (2.42)$$

Ledingsevnen til en partikkel er gitt som funksjon av partikkelens mobilitet, konsentrasjon og ladning:

$$\sigma_{Ti^{4+}} = \sigma_{Ti^{4\bullet}} = 4eu_{Ti^{4\bullet}} [Ti_i^{4\bullet}] \quad (2.43)$$

Disse likningene kombineres og vi får uttrykket:

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{kT}{8e^2 X_I} \int_I^{\Pi} 4eu_{Ti^{4\bullet}} [Ti_i^{4\bullet}] d \ln p_{Ti} \quad (2.44)$$

Det antas av konsentrasjon av titanioner er uavhengig av  $pO_2$  og flukslikningen er gitt

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{4ekT}{8e^2 X_I} [Ti_i^{4\bullet}] \int_I^{\Pi} u_{Ti^{4\bullet}} d \ln p_{Ti} \quad (2.45)$$

Ved å bruke Nernst-Einstein relasjonen gitt i Likning 2.27, får vi

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{2}{X_I} [Ti_i^{4\bullet}] \int_I^{\Pi} D_{Ti^{4\bullet}} d \ln p_{Ti} \quad (2.46)$$

Dette uttrykket kan forenkeles videre. For fortynnede løsninger er

$$D_{Ti^{4+}} [Ti_i^{4+}] = D_{Ti_i^{4\bullet}} [Ti_i^{4\bullet}] \quad (2.47)$$

Konsentrasjon av titaninterstitielle er

$$[Ti_i^{4\bullet}] = 4^{-4/5} K_{Ti_i^{4\bullet}}^{1/5} p_{Ti}^{1/5} \quad (2.48)$$

og diffusjonskoeffisienten til titanioner er gitt som

$$D_{Ti^{4+}} = D_{Ti_i^{4\bullet}} [Ti_i^{4+}]^{-1} 4^{-4/5} K_{Ti_i^{4\bullet}}^{1/5} p_{Ti}^{1/5} \quad (2.49)$$

og vi definerer  $D_{0,Ti^{4+}}$  til å være

$$D_{0,Ti^{4+}} = D_{Ti^{4+}} [Ti^{4+}]^{-1} 4^{-4/5} K_{Ti^{4+}}^{1/5} \quad (2.50)$$

Flukslukningen kan videre skrives som

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{2}{X} [Ti^{4+}] D_{0,Ti^{4+}} \int_I^{II} p_{Ti}^{1/5} d \ln p_{Ti} \quad (2.51)$$

og

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{10}{X} [Ti^{4+}] D_{0,Ti^{4+}} \left( p_{Ti}^{1/5 II} - p_{Ti}^{1/5 I} \right) \quad (2.52)$$

For en mer detaljert beskrivelse, se appendiks og [4].

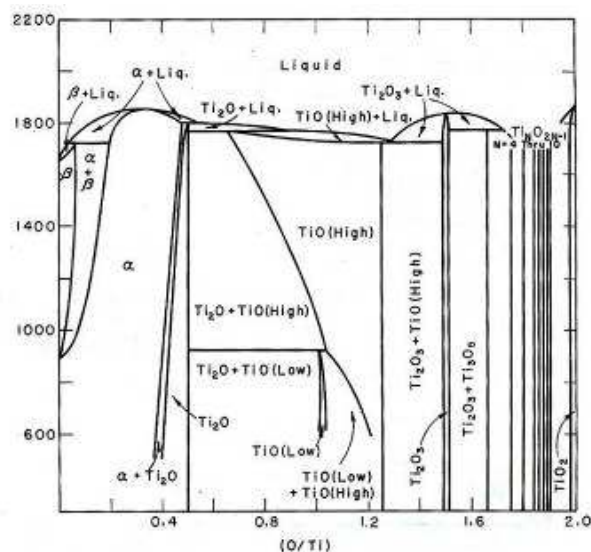
## 2.5 Kryp

Plastisk deformering av et materiale under tid ved påført konstant trykk kalles krep. Steady-state krep forekommer ved gitter- eller korngrensediffusjon. Dersom gitterdiffusjonen skjer via interstitielle defekter, vil defektene bevege seg vekk fra området som er under belastning. Ved krep i et oksid må både anionet og kationen diffundere for å opprettholde elektronøytraliteten. Kryphastigheten ved gitterdiffusjon er proporsjonal med det påførte trykket og aktiveringsenergien for selvdifusjon. Ionet med den laveste diffusiviteten vil være hastighetsbegrensende for krep.

## 3. Litteratur

### 3.1 Struktur

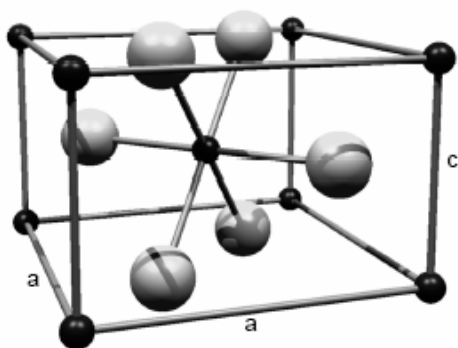
Titandioksid kan forekomme i tre modifikasjoner, rutil, anatas og brookite. Anatas omformes irreversibelt til rutil ved ca 1000 °C og brookite omformes til rutil ved 650 °C. Rutil har smeltepunkt ved 1870 °C [6]. Fasediagram for Ti-TiO<sub>2</sub> systemet er vist i Figur 3.1 [7].



Figur 3.1 Fasediagram som viser Ti-TiO<sub>2</sub> systemet. Figuren er hentet fra [7].

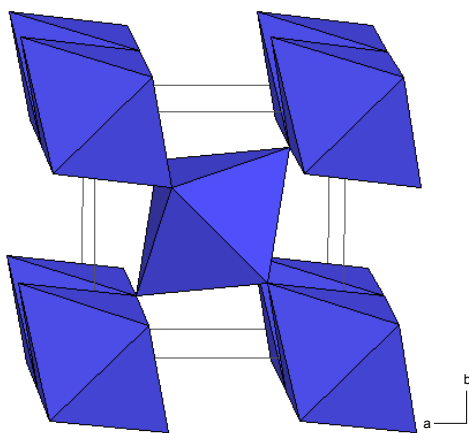
Rutil tilhører det tetragonale krystallsystemet, hvor alle vinkler er 90°, og akse a er lik b men ulik c. Gitterparameter  $a = 4,594 \text{ Å}$  og  $c = 2,958 \text{ Å}$ . Tettheten er  $4,13 \text{ g/cm}^3$  [8]. Romgruppen er  $P4_2/mnm$  [9]. Braviasgitteret er primitivt, og det første romgruppesymbolet er en firetallig skruakse langs c med  $c/2$  translasjon. Videre finnes det et speilplan i ab-planet, et diagonalt glidespeilplan, og et speilplan langs  $[110]$ .

Rutil er en hovedtype av MX<sub>2</sub>-type struktur og kan beskrives på flere måter. Oksygen utgjør pakkekulene i en fordreid heksagonal tettste kulepakning, hcp, med titan i annet hvert oktaederhull. Titan er 6-koordinert til oksygen, og oksygen blir da 3-koordinert. Dette vises i Figur 3.2. Oksidlagene i TiO<sub>2</sub> er ikke plane, men bulkete [9]. Lagene opptrer både vertikalt og horisontalt, i motsetning til en ikke-fordreid hcp, der lagene bare finnes i en retning (horisontalt).



Figur 3.2: Fremstilling av enhetscellen  $\text{TiO}_2$  med krystallstrukturen rutil. De mørke kulene representerer titanioner og de lyse representerer oksygenioner [10].

Rutil kan også beskrives som et tredimensjonalt nettverk av  $\text{TiO}_6$  oktaedre, som deler kanter i c-retning og hjørner i a- og b-retningene. Dette er vist i Figur 3.3 [11]. Oktaedrene er noe fordreid da to av Ti-O bindingene er noe lengre enn de andre fire, og noen av bindingsvinklene mellom O-Ti-O avviker fra  $90^\circ$  [8]. Siden fyllingsgraden av oktaederhullene er 50 % fåes alternerende rader av fulle og tomme oktaederhull. Dette gir tomme kanaler parallelt med c-aksen.



Figur 3.3: Fremstilling av  $\text{TiO}_2$  med krystallstrukturen rutil. Figuren viser  $\text{TiO}_6$  oktaedre, hvor hvert oktaeder deler 2 kanter og 6 hjørner [11].

## 3.2 Ikke-støkiometri og ledningsevne i $\text{TiO}_{2-x}$

Eksperimentelt arbeid på  $\text{TiO}_{2-x}$  har ikke resultert i en samlet enighet når det gjelder materialets defektstruktur. Det diskuteres hvilke punktdfeakter som dominerer i stoffet, og om disse defektene sameksisterer med krystallografiske skjærplan. De aktuelle

punktdefektene er i først og fremst oksygenvakanser,  $V_o^{\bullet\bullet}$ , treverdige titaninterstitielle,  $Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}$ , og fireverdige titaninterstitielle,  $Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ . Dette kapitlet vil gi en kort oppsummering av rapportert litteratur av ikke- støkiometri og ledningsevne i  $TiO_{2-x}$ .

### 3.2.1 Ikke-støkiometri i rutil

Grad av ikke-støkiometri avhenger av temperatur og oksygenpartialtrykk. Dersom oksygenvakanser er de dominerende defektene i  $TiO_{2-x}$ , fås en  $pO_2^{-1/6}$ -avhengighet. Tre- og fireverdige titaninterstitielle gir henholdsvis  $pO_2^{-1/4}$ - og  $pO_2^{-1/5}$ -avhengigheter. Millot et al. har laget en oversikt over målte  $pO_2^{-1/n}$ -avhengigheter fra ulike studier [12]. Denne oversikten vil bli presentert i det følgende:

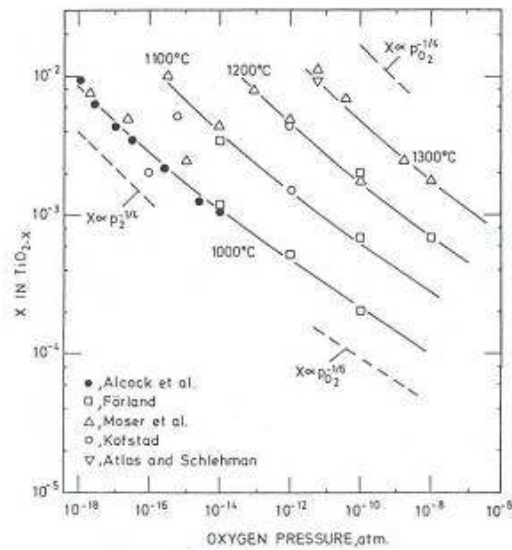
Dirstine & Rosa [13], Førland [14], Kofstad [15] og Marucco et al. [16, 17] har i følge Millot et al. studert ikke-støkiometrien i rutil. Ulike oksygenpartialtrykk har blitt oppnådd med gassblandinger bestående av  $CO_2$  -  $CO$ ,  $H_2O$  -  $H_2$  eller  $H_2$  -  $O_2$ . Komposisjonen til oksidet ved likevekt har blitt målt med termogravimetri.  $pO_2^{-1/n}$ -avhengigheter er gitt i tabellen under:

**Tabell 3.1:**  $pO_2^{-1/n}$ -avhengigheter i  $TiO_{2-x}$ . Tabellen er hentet fra [12].

| ref.          | [13]  |       |       | [14]  |       | [15]  |       | [17]  |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (°C)        | 800   | 1000  | 1200  | 995   | 1194  | 977   | 1227  | 800   | 900   | 1000  | 1100  |
| $X < 10^{-3}$ | 1/4,3 | 1/4,6 | 1/4,9 | 1/6,4 | 1/6,0 | 1/2,0 | 1/6,0 | 1/6,0 | 1/6,0 | 1/6,0 | 1/6,0 |
| $X > 10^{-3}$ | 1/4,3 | 1/4,6 | 1/4,9 |       |       | 1/6,0 |       | 1/6,0 | 1/6,0 | 1/5,0 | 1/5,0 |

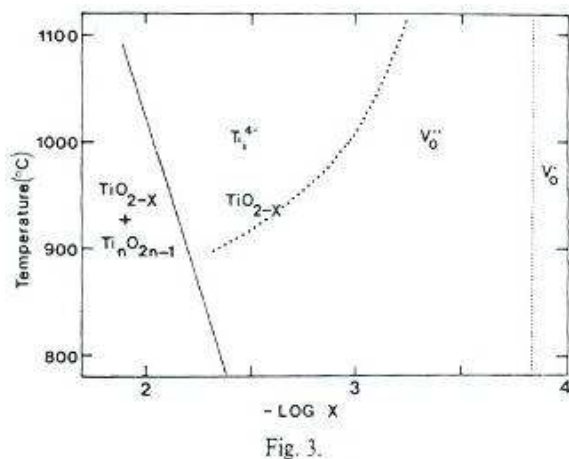
Tabellen viser tendenser til  $pO_2^{-1/6}$ -avhengigheter ved x lavere enn  $10^{-3}$ . Millot et al. konkluderer med at n i  $pO_2^{-1/n}$  synker ved høyere ikke-støkiometri. Effekten er mer tydelig jo høyere temperatur [12].

Kofstad sammenliknet også ulike studier av ikke-støkiometri. På bakgrunn av egne og tidligere publisert data, konkluderte Kofstad med at titaninterstitielle dominerer ved lav  $pO_2$  og høy temperatur, mens oksygenvakanser dominerer ved høy  $pO_2$  og lav temperatur [18, 19]. Dette er i tråd med Millot et al. sine konklusjoner. Figur 3.4 viser en sammenlikning laget av Kofstad [19].



Figur 3.4: Forholdet mellom komposisjon og  $p_{O_2}$  i  $TiO_{2-x}$  i temperaturområdet 1000 – 1350 °C. Verdiene har blitt bestemt av Kofstad [15], Förlund [14], Moser et al. [20], Atlas & Schehman [21] samt Alcock & Zador [22]. Hentet fra [19]. De trukne linjene representerer beregnede verdier fra en defektmodell av Kofstad [19].

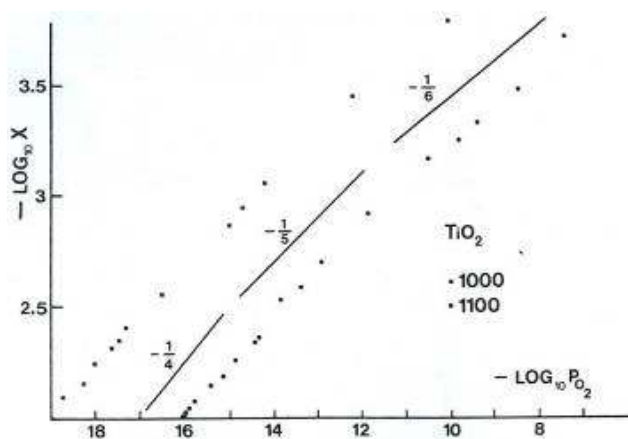
Marucco et al. [17] har målt ikke-støkiometri og ledningsevne i  $TiO_{2-x}$  ved 800 – 1100 °C. De konkluderte med at  $Ti_i^{4+}$  vil dominere ved lav  $p_{O_2}$  og temperaturer høyere enn 900 °C. Når  $p_{O_2}$  øker vil  $V_o^{\bullet\bullet}$  dannes, og deretter  $V_o^{\bullet}$ . Ved å sette opp likevektskonstanter for dannelse av de tre defektene, laget artikkelforfatterne en graf som gir områdene hvor de antok at ulike defekter dominerer. Grafen viser ikke-støkiometri ved ulike temperaturer, og er vist i figuren under.



Figur 3.5: Ikke støkiometrien i  $TiO_{2-x}$  som funksjon av temperatur. Grafen viser de ulike defektene forfatterne mener dominerer i oksidet. Grafen er hentet fra [17].

Marucco et al. fant en avhengighet på  $pO_2^{-1/4}$  ved høy  $pO_2$ . Dette blir ofte tolket som treverdige urenheter som  $Al^{3+}$  eller  $Fe^{3+}$ , kombinert med  $Ti_i^{***}$  eller  $V_o^{**}$ . Marucco et al. [17] avviste denne påstanden. Deres prøver hadde ulikt opphav, og derfor også ulike urenheter og konsentrasjon av urenheter. Likevel ble det målt identiske verdier for disse prøvene. Derfor konkluderte Marucco et al. med at  $V_o^*$  dominerer, og ikke eventuelle urenheter.

Senere målte Marucco et al. ikke-støkiometri som funksjon av  $pO_2$  ved 1000 °C og 1100 °C [16]. De fant da en proporsjonalitet på  $pO_2^{-1/4}$  ved svært reduserende betingelser, vist i Figur 3.6. Dette ble tolket til å være dominans av  $Ti_i^{***}$ .

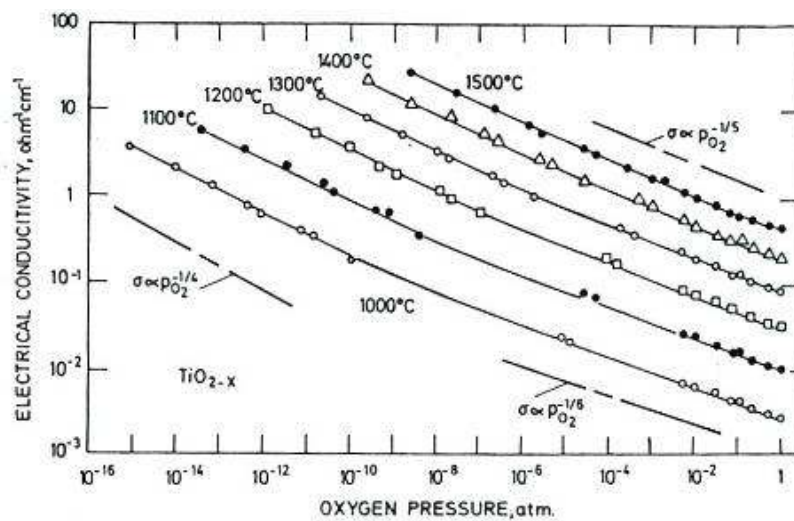


Figur 3.6: Ikke-støkiometri i  $TiO_{2-x}$  som funksjon av  $pO_2$  ved 1000 og 1100 °C. Målepunktene ved lavest  $\log X$  er for 1100 °C, mens målepunktene ved høyest  $\log X$  er for 1000 °C. Grafen er hentet fra [16].

### 3.2.2 Ledningsevne

Ledningsevnen er proporsjonal med  $pO_2^{-1/6}$  dersom oksygenvakanser dominerer. Dersom tre- eller fireverdige titaninterstitielle dominerer fås henholdsvis  $pO_2^{-1/4}$  - og  $pO_2^{-1/5}$  - avhengigheter. Se Kapittel 2 for nærmere beskrivelse. I denne oppgaven er det bitt lagt vekt på ledningsevнемålinger foretatt ved relativt lave  $pO_2$ - verdier.

Blumenthal et al. har målt ledningsevne i en enkrystall av rutil [23]. Målingene ble gjort i c-retningen i temperaturintervallet 1000 – 1500 °C og  $pO_2$ -området  $1 - 10^{-15}$  atm. Atmosfæren ble kontrollert med  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2 - Ar$ ,  $CO_2 - Ar$  og  $CO - CO_2$  gassblandinger. Resultatet er vist i figuren under.

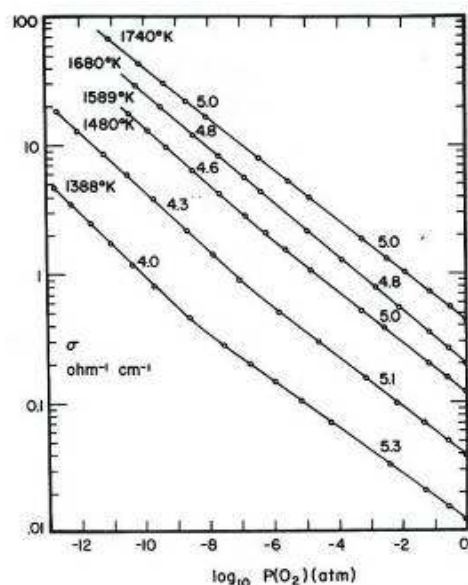


Figur 3.7: Isoterme forhold mellom  $\sigma$  og  $pO_2$  ved 1000 – 1500 °C. Etter Blumenthal et al. [23]. Hentet fra [19].

$n$  i  $pO_2^{-1/n}$  økte med økende temperatur for lave  $pO_2$ . Dette ble forklart med en økende ionisering ved økende temperatur. Ved høyere  $pO_2$  minket  $n$  med økende temperatur. Blumenthal et al. antok at defektstrukturen var påvirket av urenheter ved høyt  $pO_2$  og lave temperaturer. Minkningen av  $n$  (ved høye  $pO_2$  og økende temperatur) ble tolket som en lavere påvirkning av urenheter ved høyere temperaturer. Basert på disse målingene, mente Blumenthal et al. at defektstrukturen ikke kan deles inn i områder hvor bestemte punktdefekter dominerer [23].



Tannhauser målte ledningsevnen til  $\text{TiO}_{2-x}$  som funksjon av  $p\text{O}_2$  i området  $1 - 10^{-12}$  atm i temperaturintervallet 1000 – 1470 °C [24]. Resultatet er vist i Figur 3.8.



Figur 3.8: Ledningsevneisotermer av  $\text{TiO}_2$  som funksjon av  $p\text{O}_2$ . Tallene angir  $n$  i  $p\text{O}_2^{-1/n}$ . Figuren her hentet fra [24].

Ledningsevnen var proporsjonal med  $p\text{O}_2^{-1/5}$  over et bredt område av temperatur og  $p\text{O}_2$ .  $n$  i  $p\text{O}_2^{-1/n}$  minket fra 5 til 4 ved høy defektkonsentrasjon og lave temperaturer. Tannhauser konkluderer med at de dominerende defektene i  $\text{TiO}_{2-x}$  er titaninterstitielle, og at minkning i stigningstall indikerer en ufullstendig ionisasjon av titaninterstitielle.

Millot et al. [12] har laget en oversikt over  $p\text{O}_2^{-1/n}$ -avhengigheter fra ledningsevneforsøk foretatt av Tannhauser [24], Blumenthal et al. [23], Baumard [25] og Marucco et al. [17]. Dette er vist i Tabell 3.2.

**Tabell 3.2:**  $p\text{O}_2^{-1/n}$ -avhengigheter i  $\text{TiO}_{2-x}$ . Tabellen er hentet fra [12].

| ref.                    | [24]  |       |       | [23]  |       | [25] |       | [17]  |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| T (°C)                  | 1115  | 1316  | 1467  | 1000  | 1500  | 987  | 1480  | 1100  |
| $x < 10^{-3}$           | 1/5,3 | 1/5,0 | 1/5,0 | 1/5,6 | 1/4,8 | 1/5  | 1/4,7 | 1/6,0 |
| $10^{-2} > x > 10^{-3}$ | 1/4,0 | 1/4,6 | 1/5,0 | 1/4,2 | 1/4,8 | 1/5  | 1/4,7 | 1/5,0 |

Tabellen viser en trend hvor avhengigheten går fra  $p\text{O}_2^{-1/6}$  til  $p\text{O}_2^{-1/4}$  ved høyere ikke-støkiometri. Dette stemmer godt overens med verdiene i Tabell 3.1.

## Urenheter

Ved undersøkelse av  $pO_2^{-1/5}$ -avhengigheter kan urenheter spille en stor rolle. Ved atmosfærisk trykk og 1100 °C inneholder  $TiO_{2-x}$  ca  $10^{-3}$  atom % (10 ppm) innfødte defekter, i følge Kofstad [19]. Denne verdien kom han frem til ved å ekstrapolere dataene fra sammenlikningen vist i Figur 3.4. Dersom man ønsker å studere defektstrukturen i rutil ved atmosfærisk trykk ved 1100 °C, mente Kofstad at oksidet må inneholde under 10 ppm aliovalente urenheter. Prøvene krever en høyere renhet ved lavere temperaturer [19]. Dette stemmer også godt overens med Blumenthal et al. sine konklusjoner [23].

Videre sier Kofstad at ved høyere ikke-støkiometri, som  $TiO_{1,99}$ , er defektkonsentrasjonen 0,5 atom %, og effekten av innfødte urenheter er neglisjerbar i rene materialer.

## Konklusjon

Ved å sammenlikne resultatene fra studie av ikke-støkiometri og ledningsevne i  $TiO_{2-x}$ , kommer flere likheter frem. Et omtrentlig bilde av defektstrukturen kan dannes på bakgrunn av forsøkene.

$V_o^{**}$  ser ut til å forekomme ved lave temperaturer og  $pO_2$  under 1 atm, mens  $Ti_i^{****}$  og  $Ti_i^{***}$  forekommer ved enda lavere  $pO_2$  (eksakt område usikkert).  $Ti_i^{****}$  dominerer ved høye temperaturer hvor høy termisk energi forsikrer at defektene er fullstendig ionisert. I alle tilfellene er det en mulighet for at bidraget til ledningsevne eller vektendring kan komme fra andre defekter, som urenheter eller krystallografiske skjærplan. Dette gjelder også ved studie av diffusjon, som er beskrevet under.

I denne oppgaven ble de aktuelle forsøkene utført ved 1050 °C i ulike  $pO_2$ -områder, fra  $1 \cdot 10^{-15}$  til  $9 \cdot 10^{-18}$  atm (og  $1,05 \cdot 10^{-5}$  atm for undersiden til prøve 11). Defektstruktur og ikke-støkiometri til  $TiO_{2-x}$  ved disse betingelsene blir fortsatt diskutert, men enkelte konklusjoner kan likevel trekkes: Det kan antas at x i  $TiO_{2-x}$  ligger mellom ca  $9 \cdot 10^{-3}$  til  $3 \cdot 10^{-3}$  (og ca  $10^{-4}$  for prøve 11). Se Figur 3.4 og 3.6. Videre kan det antas at tre- eller fireverdige titaninterstitielle defekter dominerer. Flere forfattere mener også at krystallografiske skjærplan sameksisterer med rutil i det aktuelle området [25-30]. Dette vil bli beskrevet i det følgende:

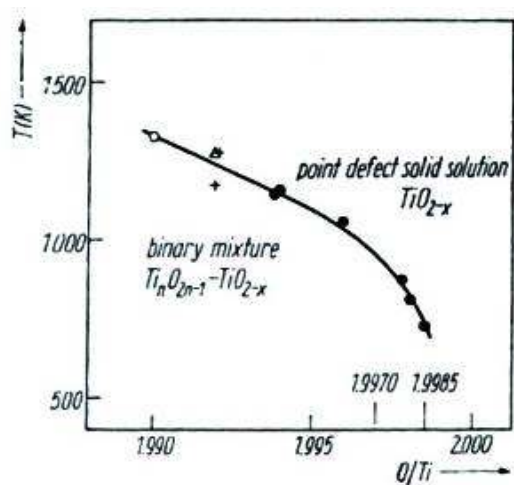
## 3.3 Krystallografiske skjærplan

Ved dannelse av krystallografiske skjærplan i  $TiO_2$  skjer en forskyvning som fører til at oktaedrene i strukturen bindes til hverandre på andre måter enn normalt. De oktaedrene som før delte kanter, vil nå dele flater. Resultatet blir områder med rutil separert av regelmessige

plan hvor kationtettheten er høyere enn i  $\text{TiO}_2$  [9]. Se teori for mer detaljert beskrivelse av skjærplan. Planene eksisterer i komposisjonsområdet mellom  $\text{TiO}_2$  og  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

Tidligere ble det antatt at ikke-støkiometrisk rutil med en homogen fordeling av punktdefekter strakk seg fra  $\text{TiO}_2$  til  $\text{TiO}_{1,75}$  [31]. Røntgendiffraksjon og elektronmikroskopi har derimot vist at rutil kan inneholde ulike krystallografiske skjærplan i deler av dette ikke-støkiometriske området [26]. Anderson har oppsummert ulike forsøk gjort på  $\text{TiO}_{2-x}$  for å danne et fullstendig bilde av krystallstrukturen [26]. Han deler komposisjonen mellom  $\text{TiO}_2$  til  $\text{TiO}_{1,75}$  inn i seks strukturelle områder hvor ulike krystallografiske skjærplan eksisterer. I følge Anderson kan slike plan sameksistere med rutil opp til  $\text{TiO}_{1,999}$ .

I en oppsummering av defektstrukturen til  $\text{TiO}_{2-x}$ , har Blanchin et al. referert til [25, 28-30] og skriver at skjærplanene er termodynamisk stabile opp til ca 1400 °C i området  $\text{TiO}_{1,750}$  –  $\text{TiO}_{1,970}$  [27]. De skriver også at en homogen fordeling av fastoppløselige punktdefekter i  $\text{TiO}_{2-x}$  har vist seg å være stabil ved temperaturer høyere enn ca 1030 °C i området  $\text{TiO}_{1,990}$  –  $\text{TiO}_{2,000}$ . Figur 3.9 viser ikke-støkiometri i  $\text{TiO}_{2-x}$  som funksjon av temperatur, hvor en heltrukken linje avgrenser området hvor skjærplan sameksisterer med rutil. Grafen har blitt presentert av Blanchin et al. og data er hentet fra [25, 28-30].



Figur 3.9: Ikke støkiometrien i  $\text{TiO}_{2-x}$  som funksjon av temperatur. Under den heltrukne linjen sameksisterer krystallografiske skjærplan med rutil. Grafen er hentet fra [27] og data er fra [25, 28-30].

Normalt har defektstrukturen til  $\text{TiO}_{2-x}$  blitt bestemt fra forsøk med utgangspunkt i konsentrasjon av ladningsbærere og enkle punktdefektmodeller. Med bakgrunn i konklusjonen om at punktdefekter er innordnet i krystallografiske skjærplan, mener Anderson at tidligere forsøk på redusert  $\text{TiO}_{2-x}$  må revurderes [26]. Krystallografiske skjærplan har også blitt diskutert i andre arbeid [30, 32-34].

## 3.4 Diffusjon

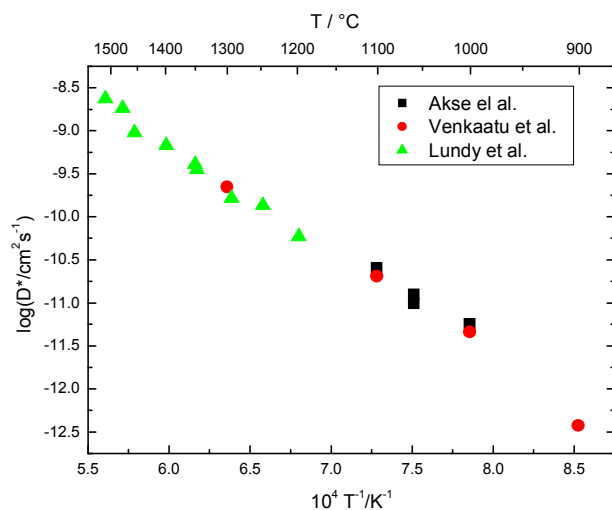
I dette avsnittet vil ulike titan-tracerdiffusjonsstudier bli sammenliknet. Få oksygen-selvdifusjonskoeffisienten i ikke-støkiometrisk rutil har blitt rapportert, og kun et forsøk er beskrevet her. Enkelte studier av kjemisk diffusjon vil bli presentert, deretter diffusjon av protoner og til slutt diffusjon av metalliske ioner. Hovedvekten vil ligge på selvdifusjon av titan, da det er mest relevant for oppgaven.

### 3.4.1 Selvdifusjon av $\text{Ti}^{4+}$

Venkatu & Poteat [35], Lundy & Coghlan [36] og Akse & Whitehurst [37] har studert tracerdiffusjon av  $^{44}\text{Ti}$  i enkrystaller av støkiometrisk rutil. Lundy & Coghlan og Akse & Whitehurst utførte forsøkene i luft. Venkatu & Poteat har ikke rapportert hva slags atmosfærer forsøkene ble utført i, men det antas å være luft. De målte aktiveringsenergiene,  $E_a$ , er gitt i Tabell 3.3. Figur 3.10 gir  $D_{\text{Ti}}^*$  parallelt med c-aksen ved ulike isotermer.

**Tabell 3.3:** Målte aktiveringsenergier fra tracerisotop-forsøk i luft.

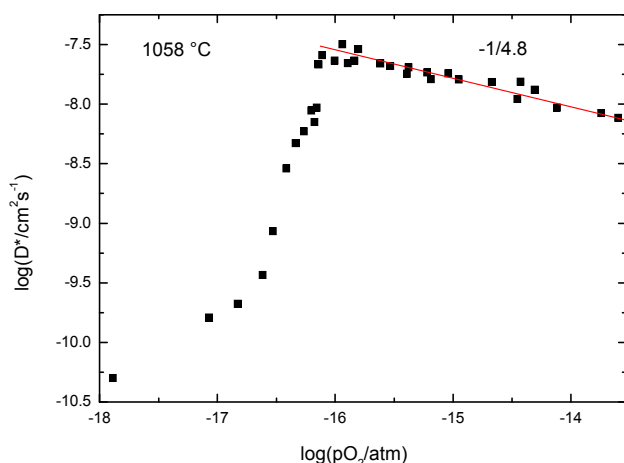
| Forfatter              | $E_a \parallel$ med c-aksen (kJ/mol) | $E_a \perp$ med c-aksen (kJ/mol) | Temp (°C)   |
|------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|-------------|
| Venkatu & Poteat [35]  | 255                                  | -                                | 900 – 1300  |
| Lundy & Coghlan [36]   | 246                                  | 201                              | 1197 – 1510 |
| Akse & Whitehurst [37] | 238                                  | -                                | 1000 - 1100 |



Figur 3.10: Sammenlinkning av  $D_{\text{Ti}}^*$  parallelt med c-aksen målt med en tracer-isotop metode. Akse & Whitehurst [37] og Lundy & Coghlan [36] har utført forsøkene i luft ved ulike isotermer. Venkatu & Poteat har ikke oppgitt i hvilke atmosfære forsøket ble utført [35].

Prøvene til Venkatu & Poteat [35] og Lundy & Coghlan [36] inneholdt henholdsvis ca 150 og 100 ppm urenheter, i hovedsak  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Akse & Whitehurst [37] hadde derimot noe mindre urenheter i materialet sitt enn de to overnevnte. I litteraturen diskuteres det hvorvidt den målte diffusjonen, rapportert i Figur 3.10, var påvirket av urenheter, da tilstedeværelsen av eksempelvis  $\text{Al}^{3+}$  kan generere defekter i materialet [12, 19, 35, 37]. Millot et al. mente at de noe varierende aktiveringsenergiene (se Tabell 3.3) skyldes ulikt urenhetsnivå i prøvene [12]. Dette er i overensstemmelse med Kofstads konklusjoner, se over Kapittel 3.2.

Akse & Whitehurst [37] har også studert diffusjon i ikke-støkiometrisk rutil. Diffusjon av  $^{44}\text{Ti}$  ble utført på tilsvarende måte som ved støkiometrisk rutil (se over). Prøvene ble redusert til ulike komposisjoner.  $\text{pO}_2$  ble kontrollert med en gassblanding av  $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$  og ikke-støkiometrien ble målt med termogravimetri. Prøvene inneholdt 0,005 vekt % urenheter, i hovedsak aluminium.  $\text{pO}_2^{-1/4,6}$ - og  $\text{pO}_2^{-1/4,8}$ -avhengigheter ble funnet ved henholdsvis 1000 og 1100 °C. Ved 1058 °C fant de en  $\text{pO}_2^{-1/4,8}$ -avhengighet i  $\text{pO}_2$ -området  $10^{-13} - 10^{-16}$  atm. Ved lavere  $\text{pO}_2$  sank  $D_{\text{Ti}}^*$ . Dette er vist i figuren under.



Figur 3.11:  $D_{\text{Ti}}^*$  som funksjon av  $\text{pO}_2$  ved 1058 °C. Akse et al. mener minskningen i  $D_{\text{Ti}}^*$  skyldes dannelse av krystallografiske skjærplan. Figuren er hentet fra [37].

Tracerdiffusjon er proporsjonal med konsentrasjonen av punktdefekter og defektene mobilitet (se Kapittel 2). Dersom krystallografiske skjærplan dannes vil defektene som inngår i disse planene ikke inngå i konsentrasjonen av tilfeldige punktdefekter, og diffusjonen av disse vil avta. Ved å måle tracerdiffusjon av  $^{44}\text{Ti}$  mente Akse & Whitehurst at de kunne undersøke ved hvilken ikke-støkiometri krystallografiske skjærplan inntreffer.

Akse & Whitehurst konkluderte med at ved 1058 °C for  $\text{pO}_2$  i området  $10^{-13} - 10^{-16}$  atm, dominerer  $\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ . Ved 1058 °C og  $\text{pO}_2$  lavere enn  $10^{-16}$  antok Akse et al. at krystallografiske

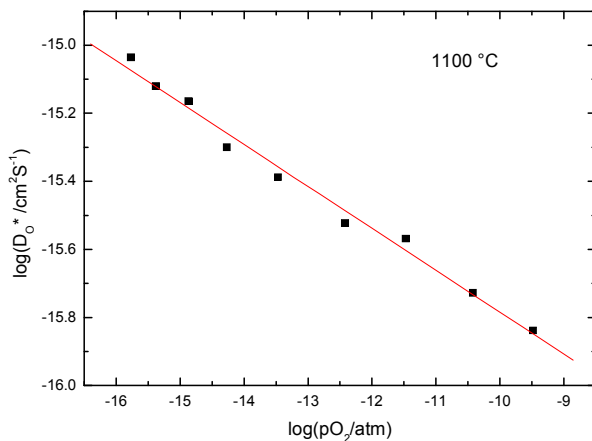
skjærplan dannes og  $D_{\text{Ti}}^*$  synker. Forfatterne mener at flere prosesser vil skje gradvis ettersom  $\text{pO}_2$  synker. Titaninterstitielle ordnes til klynger eller isolerte krystallografiske skjærplan, samtidig som skjærplan og punktdefekter ordnes til krystallografiske skjærfaser.

Akse & Whitehurst forklarer ikke hvorfor denne effekten ikke er tilstede ved 1000 °C og 1100 °C.

### 3.4.2 Selvdifusjon av $\text{O}^{2-}$

Det har blitt gjort flere studier på selvdifusjon av oksygen i støkiometrisk  $\text{TiO}_2$ , eksempelvis [38-41]. I følge Millot et al. viser de ulike studiene sammenliknbare verdier for oksygen-selvdifusjonskoeffisienten,  $D_{\text{O}}^*$  [12].  $D_{\text{O}}^*$  har blitt målt til å være ca 30 ganger lavere enn korresponderende verdier for  $D_{\text{Ti}}^*$  i temperaturområdet 700 – 1400 °C. Videre har aktiveringsenergier blitt målt til å være 251 – 276 kJ/mol. En sammenlinkning gjort av Millot et al. viser videre at diffusjon av oksygen parallelt med c-aksen var tregere enn diffusjon vinkelrett på c-aksen [12]. Disse forsøkene blir ikke beskrevet ytterligere i denne oppgaven.

Millot & Picard har målt tracerdiffusjon av oksygen i  $\text{TiO}_{2-x}$  ved reduserende betingelser [42]. Forsøket ble gjort ved 1100 °C og  $x$  lik  $8,4 \cdot 10^{-3}$  –  $5,0 \cdot 10^{-4}$  [42]. En gass/faststoff isotoputveksling ble foretatt mellom  $^{16}\text{O}$  og  $^{18}\text{O}$ , og vektendringen ble målt med en mikrovækt. Diffusjonen ble målt vinkelrett på og parallelt på c-aksen til enkrystaller av rutil. Prøvene ble oppvarmet til 1100 °C i en oksygenatmosfære. Deretter ble de redusert i en  $\text{H}_2$  –  $\text{H}_2\text{O}$  gassblanding, til vektendringen var konstant.  $\text{H}_2\text{O}^{16}$  ble så erstattet med  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ . Vektendringer ble målt som funksjon av tid, og tracerdiffusjonen ble beregnet, vist i Figur 3.12.



Figur 3.12:  $D_O^*$  som funksjon av  $pO_2$  ved 1100 °C. Figuren er hentet fra [37].

Diffusjonskoeffisienten minker med økende  $pO_2$ . Ved å sammenlikne med resultater fra Kofstad [18] og Marucco et al. [17] konkluderte artikkelforfatterne med at  $Ti_i^{\bullet\bullet}$  er den dominerende defekten i redusert  $TiO_{2-x}$ , mens  $Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}$  kan forekomme ved nesten støkiometrisk rutil. De mente videre at  $V_o^{\bullet\bullet}$  og  $V_o^{\bullet}$  er tilstedet som minoritetsdefekter.

### 3.4.3 Kjemisk diffusjon

Kjemiske diffusjonskoeffisienter har blitt rapportert av blant annet Radecka & Rekas [43], Barbanel & Bogomolov [44, 45], Iguchi & Yajima [46], Ait-Younes et al. [47] og Millot [48]. De to sistnevnte vil bli presentert i det følgende.

Ait-Younes et al. har målt  $\tilde{D}$  for keramer av rutil med ulik ikke-støkiometri ved 1050 °C [47].  $TiO_{2-x}$  ble redusert til et kjent  $\mu O_2$  med blandinger av CO - CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O. Prøvens renhet har ikke blitt oppgitt.  $\tilde{D}$  ble målt ved 1050 °C fra  $pO_2$  i området  $10^{-13}$  til  $10^{-17}$  atm. Fra tidligere arbeid har Ait-Younes et al. målt elektronisk ledningsevne og effektivt ladningstall for redusert  $TiO_{2-x}$  [49]. Ved å bruke disse verdiene har de beregnet  $D_{Ti}^*$ . Resultatet er vist i Tabell 3.4:

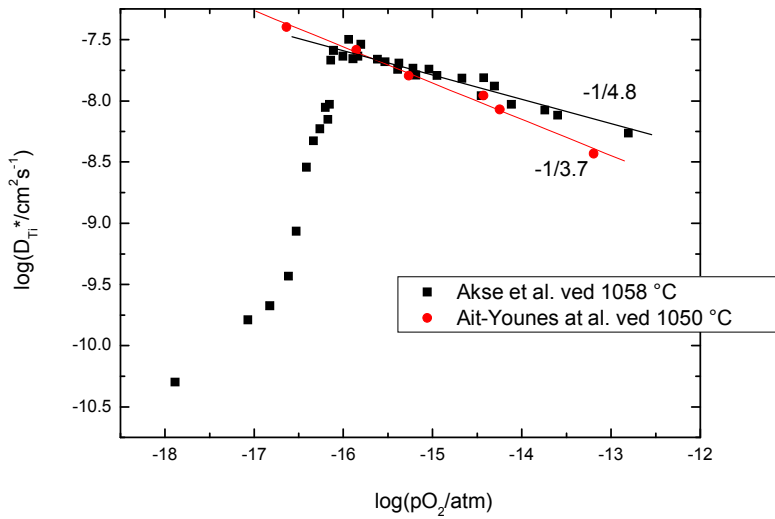
**Tabell 3.4:**  $\tilde{D}$  og  $D_{Ti}^*$  ved ulike  $pO_2$  ved 1050 °C. Tabellen er hentet fra [47].

| $pO_2$ (atm)          | $\tilde{D}$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) | $D_{Ti}^*$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------|--|---|
| $6,41 \cdot 10^{-14}$ | $1,3 \cdot 10^{-5}$                            | $3,7 \cdot 10^{-9}$                           |
| $5,65 \cdot 10^{-15}$ | $1,8 \cdot 10^{-5}$                            | $8,5 \cdot 10^{-9}$                           |
| $3,72 \cdot 10^{-15}$ | $2,1 \cdot 10^{-5}$                            | $1,1 \cdot 10^{-8}$                           |
| $5,41 \cdot 10^{-16}$ | $2,0 \cdot 10^{-5}$                            | $1,6 \cdot 10^{-8}$                           |
| $1,40 \cdot 10^{-16}$ | $2,4 \cdot 10^{-5}$                            | $2,6 \cdot 10^{-8}$                           |
| $2,31 \cdot 10^{-17}$ | $2,3 \cdot 10^{-5}$                            | $4,0 \cdot 10^{-8}$                           |

På bakgrunn av eget og tidligere arbeid [47, 49] konkluderte Ait-Younes et al. med at den dominerende defekten i  $TiO_{2-x}$  hvor  $x > 10^{-3}$  er  $Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}$  og at  $Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}$  er ansvarlig for kjemisk diffusjon i  $TiO_{2-x}$ .

Figur 3.14 viser en sammenlikning av beregnet  $D_{Ti}^*$  fra Ait-Younes og målte  $D_{Ti}^*$  fra Akse & Whitehurst [37], se Kapittel 3.4.1. Akse & Whitehurst har målt  $D_{Ti}^*$  fra en ikke-støkiometrisk enkrySTALL, mens Ait-Younes et al. har målt  $\tilde{D}$  fra et keram. Verdiene sammenfaller relativt godt, foruten ved svært reduserende betingelser. Akse et al. mente at skjærplan ble dannet ved  $pO_2$  lavere enn ca  $10^{-16}$  atm [37]. Ait-Younes et al. utelukket ikke Akse et al. sine teorier, men nevnte samtidig at det var en viss tvetydighet rundt prøvenes tilstand før forsøket, uten å utdype denne påstanden videre [47]. Det må her nevnes at Ait-Younes et al. fant diffusjonen til kun én prøve ved  $pO_2 < 10^{-16}$  atm, mens Akse et al. testet 12 prøver i det samme  $pO_2$ -området.

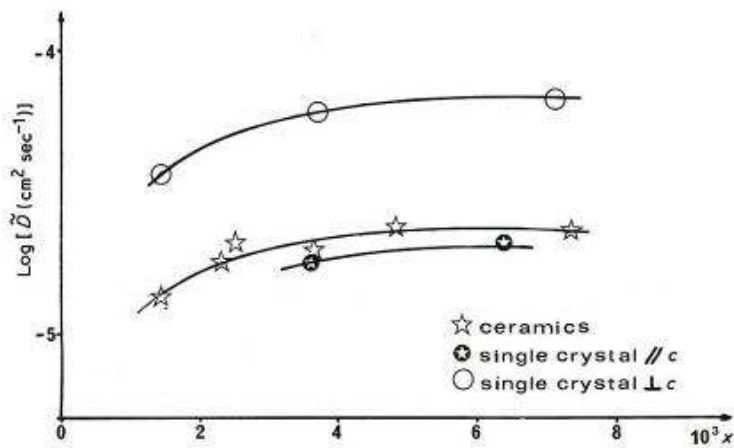




Figur 3.14: Sammenlikning av  $D_{Ti}^*$  fra Ait-Younes et al. [47] og Akse & Whitehurst [37] ved reduserende betingelser. Akse et al. målte  $D_{Ti}^*$  ved 1058 °C og fant en  $pO_2$ -avhengighet på  $-1/4,8$ . Ait-Younes et al. målte  $\tilde{D}$  ved 1050 °C, som ble omregnet til  $D_{Ti}^*$ . De fant en  $pO_2$ -avhengighet på  $-1/3,7$ .

Ait-Younes et al. har målt effektive ladningstall og kjemiske diffusjonskoeffisienter i  $TiO_{2-x}$  keramer [47, 49]. Millot utvidet dette arbeidet med ulike krystallografiske retninger i enkrystaller av  $TiO_{2-x}$  [48]. Den eksperimentelle teknikken er lik som [47, 49].

Urenhetsnivået i enkrystallene har ikke blitt oppgitt. Figur 3.15 viser  $\tilde{D}$  som funksjon av ikke-støkiometri,  $x$ , parallelt og vinkelrett på  $c$ -aksen. Tidligere publiserte verdier for keramisk  $TiO_{2-x}$  er også inkludert [47].



Figur 3.15:  $\tilde{D}$  for keramer [47] og orienterte enkrystaller [48] av  $TiO_{2-x}$  ved 1050 °C for ulike avvik fra støkiometri. Figuren er hentet fra [48].

Millot fant at  $\tilde{D}_{\perp c} = 3,4 \cdot \tilde{D}_{\parallel c}$  som tyder på en anisotropi for diffusjon av  $Ti_i^{\bullet\bullet}$  i  $TiO_{2-x}$ .

Dette stemmer godt med oppførselen rapportert av Lundy & Coghlan [36], se Kapittel 3.4.1.

Ved diffusjon av små metalliske ioner er  $\tilde{D}_{\perp c} < \tilde{D}_{\parallel c}$  [50, 51], altså det motsatte. Millot

mente at det bekreftet at uansett avvik fra støkiometri, så er det direkte intertsitielle hoppet, som foretrekker diffusjon langs c-aksen, ikke gjeldende for diffusjon av titan i  $TiO_{2-x}$  [48].

### 3.4.4 Diffusjon av metallioner

Studier har vist at urenhetsnivået i rutil kan ha en betydelig innvirkning på egenskapene til materialet. Flere studier har blitt gjort på diffusjon av metallioner i rutil. Her vil dette bli presentert i korthet.

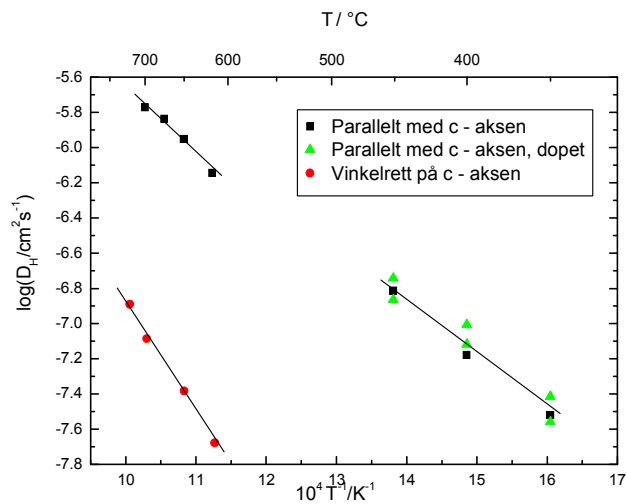
Diffusjon av urenheter i  $TiO_2$  har vist en sterk anisotropi vinkelrett på og parallelt med c-aksen. Dette skyldes krystallstrukturen til  $TiO_2$ , som har åpne kanaler parallelt med c-aksen, hvor små metalliske ioner kan bevege seg hurtig. Se Kapittel 3.1 og Figur 3.3.

Johnson har rapportert at Li diffunderer  $10^8$  ganger raskere parallelt med c-aksen enn vinkelrett på c-aksen [50]. Det samme har Kingsbury et al. konkludert med [51]. De målte en aktiveringsenergi på 32 kJ/mol parallelt med c-aksen og 328 kJ/mol vinkelrett på c-aksen.

### 3.4.5 Protoner i $TiO_2$

$TiO_{2-x}$  er en n-leder. Dersom materialet også har tilstrekkelig høy protonledningsevne kan det være aktuelt som en blandet proton- og elektronleder i en hydrogenseparasjonsmembran. I litteraturen finnes kun et protonledningsevneprosøk [1], mens flere studier av protondiffusjon i rutil enkrystaller har blitt rapportert [1, 2, 52-55]. Noen av disse arbeidene vil her gjennomgås kort.

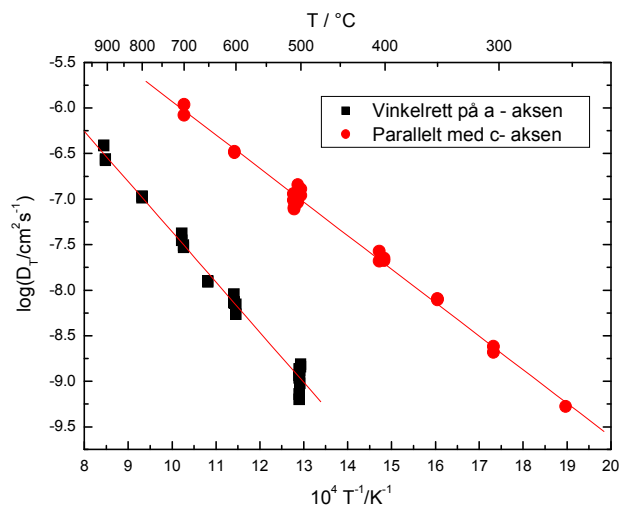
Jonhson et al. har studert diffusjon av  $H^+$  og  $D^+$  i rutil enkrystaller, med en teknikk hvor de målte hastigheten på utbytting av isotoper [2]. Prøvene ble brakt i likevekt med kjente gassblandinger av  $O_2$  og  $H_2O / D_2O$ , og konsentrasjoner av  $H^+$  og  $D^+$  i prøvene ble bestemt med IR (infrarød spektroskopi). To prøver ble dopet med 0,05 atom % Mg og Al, mens de resterende prøvene var "rene". Urenhetsnivået i de rene prøvene var likevel relativt likt som i de dopede prøvene. I temperaturområdet 125 – 750 °C fant de aktiveringsenergier for diffusjon av hydrogen vinkelrett på og parallelt med og c-aksen på henholdsvis 123 og 57 kJ/mol. Målte diffusjonskoeffisienter er vist i Figur 3.16.



Figur 3.16:  $D_H^*$  som funksjon av temperatur parallelt og vinkelrett på c-aksen. Diffusjonskoeffisienter målt på dopede prøver (0,05 atom % Al eller Mg) er ikke signifikant forskjellige fra diffusjonskoeffisienter målt på udopede prøver. Diffusjon er raskest parallelt med c-aksen. Data er hentet fra [2].

Cathcart et al. har målt tracerdiffusjon av tritium, T, i rutil enkrystaller parallelt og vinkelrett på c-aksen [55]. Enkrystallene inneholdt ca 80 ppm metaller, hvor ca 3 ppm var Al. Forsøket foregikk ved 250 – 900 °C, og gassblandingene besto av O<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>O og T<sub>2</sub>.

Diffusjon av tritium parallelt og vinkelrett på c-aksen ble målt til å ha en aktiveringsenergi på henholdsvis 72 og 107 kJ/mol. Målte diffusjonskoeffisienter er vist i Figur 3.17.



Figur 3.17:  $D_T^*$  som funksjon av temperatur parallelt og vinkelrett på c-aksen. Diffusjon er raskest parallelt med c-aksen. Data er hentet fra [55].

Thurmann-Nielsen & Norby har målt elektrisk ledningsevne samt ionisk og elektronisk transporttall i  $TiO_2$  fra 600 – 800 °C [1]. Ledningsevnen ble målt i  $pO_2$ -området  $1 - 1 \cdot 10^{-20}$  atm, og i  $pH_2O$ -området ca  $0,3 - 3 \cdot 10^{-5}$  atm ( $pO_2 = 1$  atm). De fant n- og p-ledningsevne med  $pO_2$ -avhengigheter på henholdsvis  $-1/4$  og  $1/4$ . Ved tørre betingelser var ledningsevnen omtrent uavhengig av  $pH_2O$ , men ved høyere  $pH_2O$  sank p-ledningsevnen. Dette er en indikasjon på at interstitielle protoner,  $H_i^+$ , eller hydroksidioner,  $OH_O^\bullet$  dominerer. Målte transporttall viste at den ioniske ledningsevnen var protonisk.

### 3.5 Kryp i $TiO_2$

Kryp i  $TiO_2$  har blitt målt av blant annet Hirthe & Brittain [56] og Farb et al. [57].

Hirthe & Brittain målte steady-state kryp i en enkrystall av rutil, med et trykk på 0,2 – 0,9 tonn/cm<sup>2</sup> i temperaturområdet 777 – 1052 °C [56]. Kryp ble målt i luft, vakuum og tørr hydrogen. Urenhetsnivået i prøvene ble ikke oppgitt.

Ved konstant trykk og deformering, var kryphastigheten eksponensielt avhengig av invers temperatur. Aktiveringsenergien for kryp ble målt til å være 280 kJ/mol i luft, og 138 kJ/mol ved  $1,3 \cdot 10^{-8}$  atm. Disse verdiene ble sammenliknet med daværende rapporterte aktiveringsenergier for selvdifusjon av oksygen og titan. De hevdet at de

hastighetsbegrensende defektene var diffusjon av oksygenvakanser dersom atmosfæren var luft, og titaninterstitielle defekter ved reduserende betingelser.

Aktiveringsenergien for kryp ved hydrogenredusert rutil var 334 kJ/mol ved  $pO_2$  lik  $1,3 \cdot 10^{-9}$  atm. Hirthe & Brittain tolket derfor at det hastighetsbegrensende leddet i  $TiO_{2-x}$  ikke var likt for vakuum- og hydrogenredusert rutil, ettersom de fant tegn til utfelling av andre faser ved metallurgiske undersøkelser. Det ble ikke begrunnet hvorfor hydrogenreduksjon av rutil var forskjellig fra vakuumreduksjon.

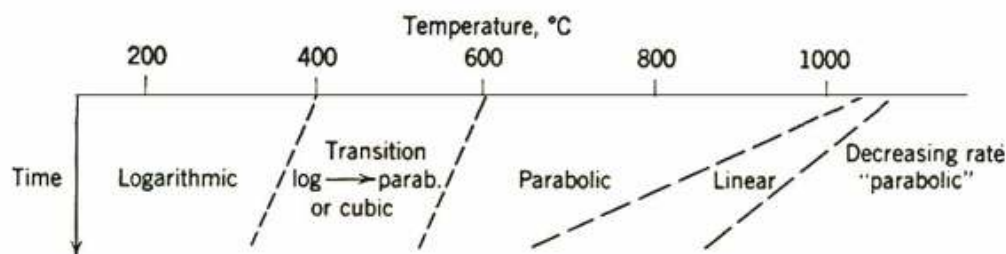
Farb et al. har målt steady-state kryp i en enkrystall av rutil, med et trykk på 0,3 – 0,7 tonn/cm<sup>2</sup> i ved 1100 – 1230 °C under kontrollert  $pO_2$  [57]. Aktiveringsenergien for kryp varierte fra 222 kJ/mol for jerndopede prøver (mengde ikke oppgitt), til 759 kJ/mol for prøver med 30 ppm urenheter. Dannelse av urenhets- og punktdefektkomplekser som nedsetter defektens mobilitet, blir nevnt som en forklaring på den høye aktiveringsenergien. Det ble videre målt en økt aktiveringsenergien med synkende  $pO_2$ , men en forklaring på dette har ikke blitt oppgitt. Farb et al. konkluderte med at det hastighetsbegrensende leddet ikke kunne bestemmes fra resultatene [57].

Nyere studier av selvdifusjon i  $TiO_2$  har gitt nye verdier for aktiveringsenergier for diffusjon. Av den grunn kan det trekkes tvil til Hirthe & Brittain sine konklusjoner. I ettertid har det også blitt satt spørsmålsteget til måten blant annet Hirthe & Brittain identifiserte de hastighetsbegrensende defektene på [58]. Det har blitt funnet aktiveringsenergier for diffusjon av titan og oksygen som er relativt like [35, 41], og diffusjonskoeffisientene varierer med en faktor på ca 30 ved 700 – 1400 °C [12].

### 3.6 Oksidasjon av titan

I denne oppgaven har keramiske prøver av  $TiO_{2-x}$  blitt satt ulike  $pO_2$ -gradienter, ved 1050 °C. Gradientene har ført til diffusjon av titan mot en overflate med lav titanaktivitet. Der har titanioner reagert med vann og et tett oksidlag har blitt dannet (mer om dette senere i oppgaven). Denne mekanismen kan settes i sammenheng med oksidasjon av titan; et omfattende studert tema.

Kofstad et al. har undersøkt oksidasjon av titan i temperaturområdet 300 – 1000 °C [59] og 800 – 1200 °C [60]. Disse forsøkene viste at oksidasjon av titan og massetransport i titandioksid følger ulike hastighetsuttrykk avhengig av tid og temperatur [5]. Figur 3.18 viser hastighetsuttrykkene observert ved ca 1 atm oksygen.



Figur 3.18: Diagram som viser hastighetsuttrykkene observert ved oksidasjon av titan ved ulike temperaturer ved ca 1 atm  $p_{O_2}$ . "Decreasing rate parabolic" tilsvarende det Kofstad kaller postlineær oksidasjon. Skjemaet er hentet fra [5].

Som vist i figuren er oksidasjonen parabolisk over 600 °C. Etter en viss tid blir oksidasjonen lineær. Over 900 – 1000 °C vil den lineære veksten synke i hastighet. De ulike trinnene er beskrevet kort under. Se også Kapittel 2.3.

Den paraboliske veksten består av to samtidige prosesser, oppløsning av oksygen i titan og vekst av oksidlaget. En teori for parabolisk oksidasjon er utviklet av Carl Wagner, og er beskrevet i Kapittel 2.3 og 2.4. I følge Kofstad er krystallene fra denne type oksidasjon større og bedre utviklet enn dem dannet ved lavere temperatur [59]. Krystallstørrelsen øker med økende temperatur, og volumdiffusjon er den dominerende diffusjonsprosessen.

Undersøkelser har også vist at metallens orientering har en viss innvirkning på oksidlagets orientering. Videre hadde krystallene dannet ved høyest temperatur en mindre tendens til vekst i spesielle retninger. Etter oksidasjon lengre enn 1 time ved 900 og 1000 °C har det blitt observert krystaller formet som såkalte albuettvillinger. Ved å sammenlikne flere studier fant Kofstad en aktiveringsenergi på 209 – 230 kJ/mol ved parabolisk oksidasjon av titan over 750 °C [5].

Ved 800 – 1000 °C skjer en overgang til lineær oksidasjon. Jo høyere temperatur jo raskere skjer denne overgangen, se Figur 3.18. Kofstad foreslår at ved en slik oksidasjon er oksidlaget porøst, og oksygen i gassfase vil penetrere til oksid/metall-overflaten. Videre vil da det hastighetsbegrensende leddet være reaksjonen i grenseflaten mellom oksidet og metallet [5]. Grenseflaten mellom oksidet og metallet vil da bevege seg innover i metallet.

Ved høyere temperaturer begynner etter hvert den lineære veksten å synke i hastighet, og går til slutt over til det postlineære området (Figur 3.18) [59]. Kofstad foreslo at dette skyldes sintring og kornvekst i det ytre laget av oksidet. På den måten vil et tett lag dannes og fungere som en diffusjonsbarriere som nedsetter veksthastigheten. Kofstad påpeker at denne veksten av korn viser at diffusjon av titan blir viktig ved høye temperaturer [5].

Ved oksidasjon av titan kommer igjen spørsmålet opp om hvorvidt oksygenvakanser eller interstitielle titanioner diffunderer raskest. Kofstad mener at det ikke er utelukkende at både titan- og oksygenioner diffunderer gjennom oksidlaget ved oksidasjon av titan. Studier av oksidasjon av titan med markør har blitt foretatt av Kofstad. På bakgrunn av disse studiene

konkluderte han med at oksygendiffusjon dominerer ved lave temperaturer, og titaninterstitielle ved høye temperaturer [5]. Dette er i god overensstemmelse med konklusjoner beskrevet tidligere i dette kapittelet.

Ved oksidasjon av titan i 1 atm  $O_2$  under 1000 °C har oksidlaget utlukkende bestått av rutil-modifikasjonen av  $TiO_2$  i følge Kofstad. Ved tilstedeværelse av vanndamp, luft eller andre atmosfærer har oksider som  $TiO$  og  $Ti_2O_3$  også blitt observert [5].

### 3.7 Overflatekinetikk

Adsorpsjon og desorpsjon av hydrogen og vann foregikk på overflaten til redusert rutil i denne oppgaven. Prosessene fant sted ved 1050 °C, ved et totaltrykk på 1 atm. Studie av adsorpsjon eller desorpsjon av disse gassene på reduserte rutiloverflater, ved temperaturer i det aktuelle området, har ikke blitt funnet i litteraturen. I dette avsnittet vil adsorpsjon av hydrogen og vann ved romtemperatur bli beskrevet kort, men ingen detaljerte mekanismer.

Polykrystallinske reduserte rutiloverflater kan ha syre/baseegenskaper [61]. Titanioner på overflaten kan fungere som Lewissyre, mens oksygen kan fungere som Lewisbase. Grad av adsorpsjon av vann og hydrogen på overflaten er avhengig av blant annet trykk, temperatur, ioneladning og adsorbatets orientering i forhold til overflaten.

Interaksjoner mellom  $H_2$  og  $TiO_2$  er ikke godt forstått [61].  $H_2$  kjemisorberer kun på defektplasser, og kjemisorpsjonen er relativt svak. På (100)-flaten har det blitt foreslått at  $H_2$  fungerer som en elektrondonor og binder seg til titan (det ble ikke bestemt om dette skjer assosiativt eller dissosiativt). På (110)-flaten har det blitt foreslått at dissosiativ adsorpsjon av hydrogen foregår på defektplassene. [61]. Eksperimentelt arbeid har vist at  $H_2O$  adsorberes både dissosiativt og assosiativt på overflaten til redusert  $TiO_2$  ved romtemperatur [61-63]. Henrich & Cox konkluderer med at defektkjemien på  $TiO_2$  er komplisert, og at for lite informasjon finnes for at et fullstendig bilde kan dannes [61].

### 3.8 Nålvekst

Ved den observerte massetransporten har nål- og platelignende partikler vokst på alle prøvenes overflater. I litteraturen har ulike vekstmekanismer som skrudislokasjons-mekanismen, VLS-mekanismen (vapor-liquid-solid), rekrystallasjons-mekanismen, HCl-mekanismen og overflatediffusjons-mekanismen [64]. Skrudislokasjons-mekanismen, VLS-mekanismen og rekrystallasjons-mekanismen utelukkes og vil ikke bli beskrevet her.

Ved HCl-mekanisme antas det at klor fra en klorkilde diffunderer gjennom et tett oksidlag, reagerer med et metall under oksidlaget, og danner ulike molekyler av klor og kationet.

Disse molekylene diffunderer til overflaten gjennom korngrenser eller bulk. Molekylet av kation og klor vil spaltes, kationet vil reagere med oksygen og nåler dannes.

Nål- og flakdannelse (også kalt ”blad”) har blitt undersøkt ved oksidasjon av ulike metaller [64, 65]. Ved økende temperatur og tid økte tykkelsen på nålene og flakene. Det har blitt foreslått at kationet diffunderer til oksidoverflaten, reagerer med oksygen, diffunderer til nålens tupp og ble inkorporert i oksidet. Veksten var altså basert på overflatediffusjon.



## 4. Eksperimentelt

### 4.1 Prøvepreparering

Følgende titandioksidpulver ble benyttet i oppgaven:  $\text{TiO}_2$ , rutil (99,5 %, Alfa Aesar) og  $\text{TiO}_2$ , nanopulverblanding av rutil og anatas (99,9 %, Aldrich). Flere sylindriske prøver og en stavprøve ble sintret. Det ble gjort målinger på disse i en målecelle hvor gassen ble kontrollert med en gassblander. Etter forsøkene ble prøvene analysert i ulike mikroskop.

#### 4.1.1 Kaldpressing

Før kaldpressing ble enkelte prøver tilsatt bindemiddel for bedre mekanisk stabilitet. Dette middelet besto av 10 vekt % av polymerene kalt "B-60" og "B-72", løst i etylacetat. Pulveret ble kaldpresset uniaksialt i et stempel. To prøver ble ikke tilsatt bindemiddel, og varierende trykk ble brukt for å undersøke en effekt av disse parameterne på resultatet. Grønnkroppene var av omtrentlig størrelsesordenen 2,5 cm i diameter, 2 – 3 mm i høyde (sylindriske prøver) og  $3,5 \times 0,7 \times 0,3 \text{ cm}^3$  (stavprøven). Prøve 8, 9, 10 og 11 ble laget av nanopulverblandingen. Oversikt over trykk og bruk av bindemiddel er vist i Tabell 4.1:

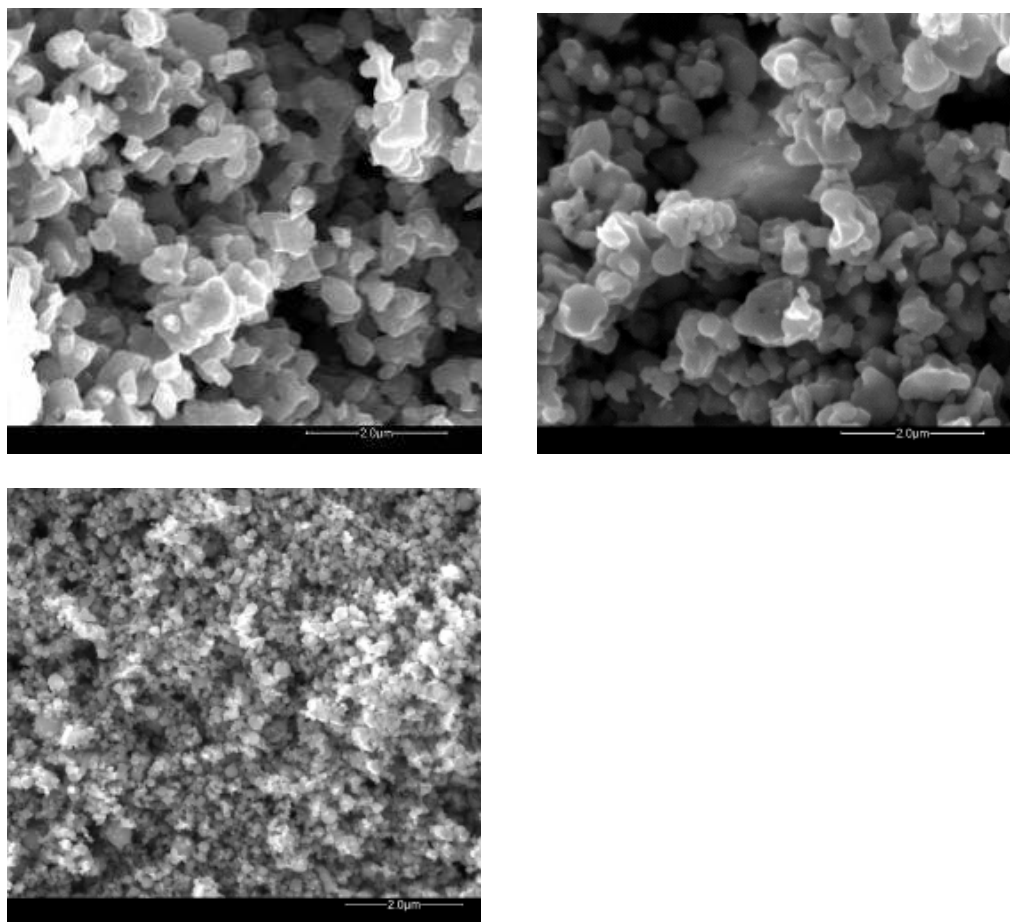
**Tabell 4.1:** Oversikt over trykk og bruk av bindemiddel.

| Prøve | Trykk / MPa | Bindemiddel |
|-------|-------------|-------------|
| 1     | 500         | Ja          |
| 2     | 500         | Ja          |
| 3     | 500         | Ja          |
| 4     | 500         | Ja          |
| 5     | 500         | Nei         |
| 6     | 500         | Nei         |
| A     | 870         | Ja          |
| B     | 870         | Ja          |
| C     | 870         | Ja          |
| D     | 130         | Ja          |
| E     | 870         | Ja          |
| Stav  | 500         | Ja          |
| 7     | 500         | Ja          |
| 8     | 500         | Ja          |
| 9     | 500         | Ja          |
| 10    | 500         | Ja          |
| 11    | 500         | Ja          |

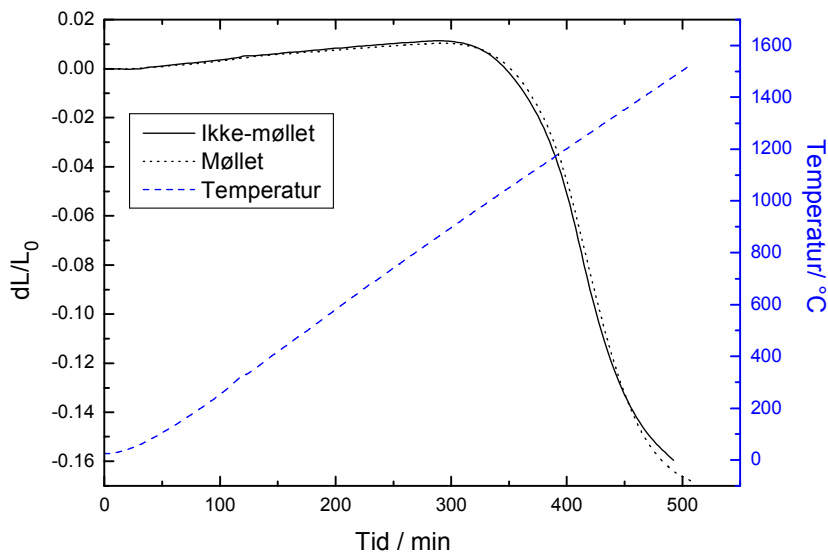
### 4.1.2 Sintring

Før sintring ble det groveste pulveret (99,5 %, Alfa Asar) møllet i en kulemølle (Retch) i 45 minutter. SEM-bilder ble tatt av møllet og ikke-møllet pulver, samt av nanopulveret. Dette er vist i Figur 4.1. For å finne sintringsforløpet til titandioksid ble det brukt et dilatometer (Dil 402C, Netzsch, GmbH, Tyskland). Dilatometeret måler ekspansjon og sammentrekning som funksjon av temperatur. Sintringscurver for det grove pulveret, møllet og ikke-møllet (99,9 %, Aldrich) er vist i Figur 4.2. Forsøket ble utført i luft.

SEM-bildene og dilatometerkurvene viser ingen signifikant forskjell mellom møllet og ikke-møllet pulver. I resten av oppgaven ble det kun brukt pulver som ikke var møllet. For å finne temperaturen hvor sintringen var hurtigst, ble kurven til det ikke-møllede pulveret derivert med hensyn på tid. Kurven viste at sintringen var raskest rundt 1250 °C.



Figur 4.1: SEM-bilder av møllet pulver, ikke-møllet pulver og nanopulver. De to øverste bildene, møllet og ikke-møllet pulver, viste en kornstørrelse på 300 nm - 1 μm. Det er ingen signifikant forskjell på kornstørrelsen til disse pulverne, så møllet pulver ble brukt. Nanopulveret viste en kornstørrelse på 70 - 450 nm. Detektor: Mix (se Kapittel 4.4 for beskrivelse av detektor)



Figur 4.2: Sintringskurver som viser ekspansjon som funksjon av tid og temperatur. Prøven ble varmet til 1500 °C, 40 °C/t. Prøven sintres raskest ved ca 1250 °C.

Ved sintring ble grønnkroppene plassert mellom to aluminaskiver med en aluminadigel over seg. Mellom grønnkropp- og aluminaoverflaten ble det strødd et tynt lag av titandioksidpulver, uten bindemiddel. Varierende sintringstemperatur ble brukt for å undersøke hvordan tettheten påvirket resultatet. Enkelte prøver ble sintret ved 1300 °C i 3 timer. For å oppnå høyere tetthet ble de neste prøvene sintret i 6 timer, og temperaturen ble økt til 1400 °C. En prøve ble sintret ved 1100 °C og andre ved 1250 °C for å oppnå lavere tetthet. Alle prøvene ble sintret i luft. De ulike betingelsene er vist i Tabell 4.2.

**Tabell 4. 2:** Oversikt over sintringsprogram.

| Prøve | Sintringstemp / °C | Hastighet / °C/t) | Platåtid / timer |
|-------|--------------------|-------------------|------------------|
| 1     | 1100               | 300               | 3                |
| 2     | 1300               | 300               | 3                |
| 3     | 1300               | 300               | 3                |
| 4     | 1300               | 300               | 3                |
| 5     | 1300               | 350               | 3                |
| 6     | 1300               | 350               | 3                |
| A     | 1250               | 300               | 3                |
| B     | 1250               | 300               | 3                |
| C     | 1250               | 300               | 3                |
| D     | 1250               | 300               | 3                |
| E     | 1250               | 300               | 3                |
| Stav  | 1250               | 300               | 3                |
| 7     | 1400               | 250               | 6                |
| 8     | 1400               | 250               | 6                |
| 9     | 1400               | 250               | 6                |
| 10    | 1400               | 250               | 6                |
| 11    | 1400               | 250               | 6                |


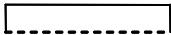






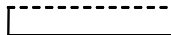
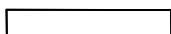
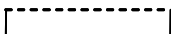
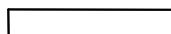
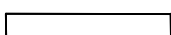
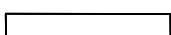
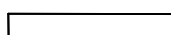
Tettheten til prøvene ble beregnet i forhold til teoretisk tetthet. Det ble brukt en analysevekt og mikrometerskrue for å finne prøvens tetthet. Dersom overflaten til en prøve ikke er plan kan det være en signifikant usikkerhet ved denne type tetthetsmålinger. Etter sintring ble enkelte prøver slipt og polert for å få en jevn overflate. Dette ble gjort for å forbedre forseglingen. Prøve 3 ble slipt og polert for å undersøke hvordan overflaten påvirket resultatet. Omtrentlig tetthet til grønnkropp og sintret prøve er gitt i Tabell 4.3.

**Tabell 4.3:** Oversikt over prøvers tetthet og overflate

| Prøve | Tetthet grønnkropp / % | Tetthet etter sintring / % | Slipt og polert |
|-------|------------------------|----------------------------|-----------------|
| 1     | ~45                    | ~65                        | nei             |
| 2     | ~45                    | ~90                        | nei             |
| 3     | ~45                    | ~85                        | ja              |
| 4     | ~45                    | ~85                        | nei             |
| 5     | ~45                    | ~85                        | nei             |
| 6     | ~45                    | ~90                        | nei             |
| A     | ~50                    | ~70                        | nei             |
| B     | ~50                    | ~85                        | nei             |
| C     | ~50                    | ~85                        | nei             |
| D     | ~50                    | ~90                        | nei             |
| E     | ~45                    | ~80                        | nei             |
| Stav  | ~70                    | ~95                        | nei             |
| 7     | ~55                    | >98                        | ja              |
| 8     | ~60                    | >98                        | ja              |
| 9     | ~55                    | >98                        | ja              |
| 10    | ~55                    | >98                        | ja              |
| 11    | ~55                    | >98                        | ja              |

### 4.1.3 Retning

For å se om prøvens retning under kaldpressing eller prøvens retning ved sintring i forhold til prøvens retning i målecellen var avgjørende for massetransport, ble prøve A til E snudd i ulike retninger. Noen prøver ble snudd ved sintring i forhold til retning ved kaldpressing, mens andre prøver ble snudd i målecellen i forhold til sintring og eventuelt kaldpressing. En oversikt over dette er gitt i Figur 4.3, der rektangelet er en illustrasjon av prøven, og den stripplede linjen viser prøvens nedre overflate fra kaldpressingen. Prøve A og E ble snudd i like retninger, men ble plassert ved ulik høyde i målecellen, se Kapittel 4.3.

| Prøve | Retning ved kaldpressing  | Retning ved sintring  | Retning i målecellen  |
|-------|---|---|---|
| A     |  |  |  |
| B     |  |  |  |
| C     |  |  |  |
| D     |  |  |  |
| E     |  |  |  |

Figur 4.3: Prøvenes retning ved kaldpressing, sintring og i målecellen. Den stripete linjen illustrerer prøvens underside ved kaldpressing.

## 4.2 Apparat

Fire ulike studier ble utført. I første forsøk ble det undersøkt hva slags effekt følgende parametere hadde på resultatet: trykk ved kaldpressing, bindemiddel, relativ tetthet, sliping og polering samt prøvens retning i målecellen i forhold til kaldpressing og sintring. I andre forsøk ble en stavprøve benyttet for å undersøke en eventuell temperaturgradient over prøven. I tredje forsøk ble det undersøkt hva slags effekt ulike  $pO_2$ -gradierer over prøven ga. Fluks av hydrogen ble forsøkt målt i siste forsøk. Dette kapittelet beskriver de ulike målecellene som ble brukt samt kontroll av temperatur og gassblandinger.

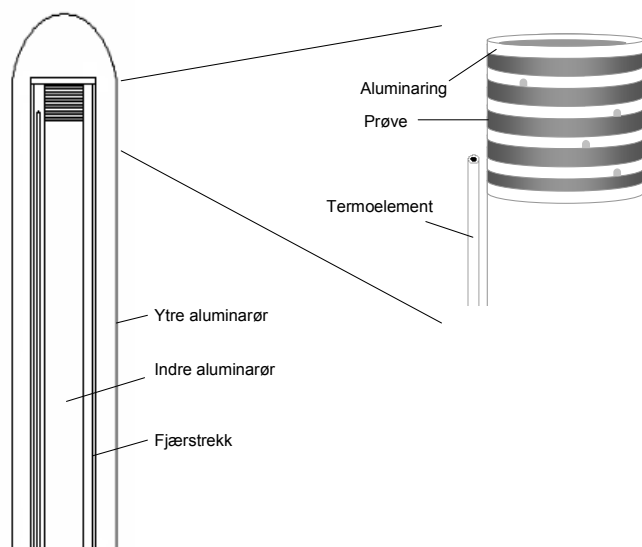
### 4.2.1 Målecelle

Det ble benyttet en målecelle (Probostat, NorECs, Norge) i alle forsøk. Den nedre del av cellen besto av messing og ble avkjølt med et vannkjølingssystem. Gassinntak, gassuttak og utganger for elektriske kontakter var montert i nedre del av cellen. Den øvre delen av cellen er ulik for de forskjellige forsøkene. Dette er beskrevet under.

#### **Studier av ulike synteseprosedyrer**

I dette forsøket ble flere prøver plassert på et indre aluminarør. Prøvene ble separert av tynne aluminaringer. Det ble laget flere hull i disse ringene slik at gass lett kunne nå alle overflater av prøvene. En fjærbelastet aluminaskive holdt prøvene på plass og kun ett termoelement ble brukt. Forsøkene ble gjort i en homogen gassblanding, der gassinnløp og utløp befant seg i

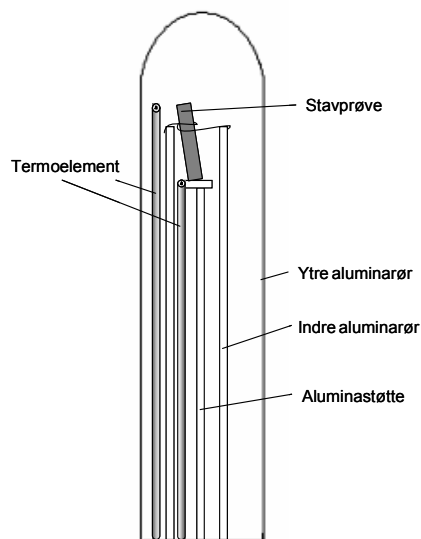
nedre del av cellen, i og utenfor det indre aluminarøret. En illustrasjon av oppsettet er vist i Figur 4.4.



Figur 4.4: Skisse av målecelle med en forstørret øvre del. Figuren til venstre viser cellen, uten den nedre delen. Fem prøver er plassert over hverandre som vist i figuren til høyre. Prøvene er separert av aluminaringer med hull, og et fjærstrekk holder prøvene på plass. Fjærstrekket er utelatt i figuren til høyre, og fjærene er utelatt i figuren til venstre. Indre og ytre gassinnløp og utløp er også utelatt.

### **Forsøk med stavprøve**

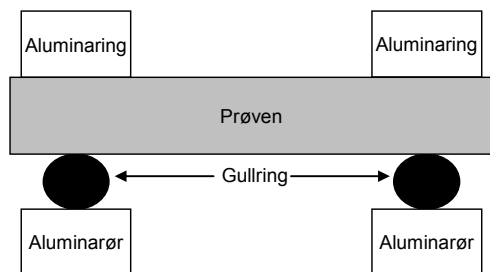
I dette forsøket ble det foretatt målinger på en rektangulær stavprøve. Prøven ble plassert på en aluminaholder i det indre aluminarøret, og holdt fast av en platinatråd. Det ble brukt to termoelement. Det ene ble plassert i det ytre røret, i nærheten av prøvens øvre flate, mens det andre ble plassert i det indre røret, i nærheten av prøvens nedre flate. Oppsettet er vist i Figur 4.5:



Figur 4.5: Skisse av målecelle med stavprøve. Den nedre delen er utelatt. Prøven er plassert over en aluminastøtte, holdt fast av en platinatråd. Indre og ytre gassinnløp og utløp er utelatt.

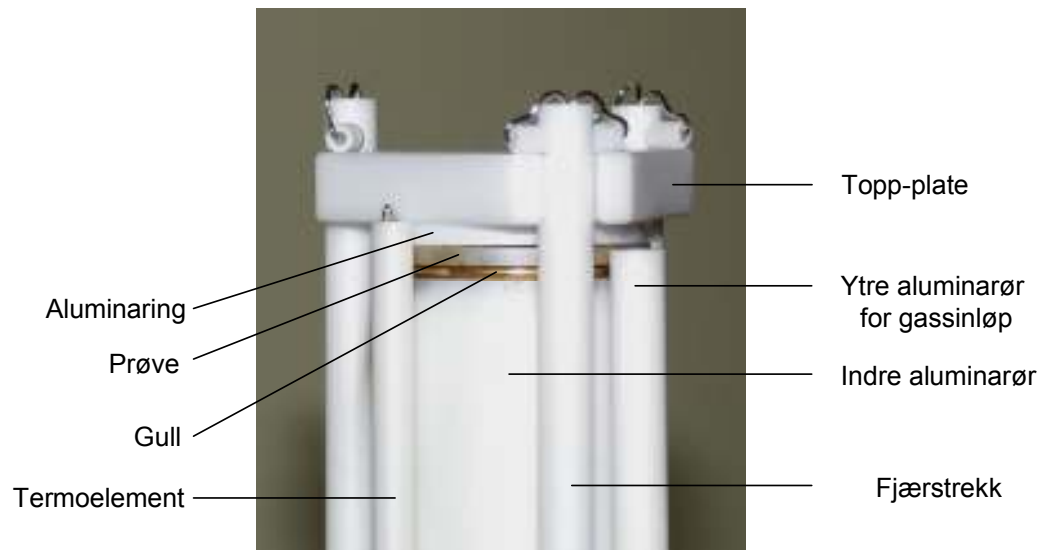
### Forsøk med gradient i oksygenpartialtrykk

En prøve ble forseglet til det indre aluminarøret med en gullring. På denne måten besto cellen av to kamre separert av prøven, hvor hvert kammer inneholdt ulik gass. Over prøven ble det plassert en tynn aluminaring med hull, og deretter et fjærstrekk. På toppen av fjærstrekket er det et hull som gjør at gass lett når prøvens overside. Det ble brukt to termoelementer, og to aluminarør for gassinnløp. Ett termoelement og ett rør for gassinnløp ble plassert i det indre aluminarøret, rett under prøven. På samme måte ble ett termoelement og ett rør for gass innløp plassert utenfor det indre aluminarøret, rett over prøven. Figur 4.6 viser et tverrsnitt av prøven, det indre aluminarøret, gullringen og den øvre aluminaringen. Et bilde av den øvre delen av cellen er vist i Figur 4.7.



Figur 4.6: En illustrasjon av øvre del av målecellen. Bildet viser prøven, aluminarøret, gullringen og den øvre aluminaringen.





Figur 4.7: Bilde viser den øvre delen av målecellen. Prøven er forseglet til aluminarøret med gull, og holdt på plass av et fjærstrekk. Mellom fjærstrekket og prøven ligger en aluminaring. På toppen av fjærstrekket er det et hull som gjør at gass lettere når den prøvens overside. Ytre aluminarør er utelatt på bilde.

### Fluksmålinger

Målecellen brukt for fluksmålinger var lik målecellen beskrevet for forsøk med gradient i oksygenpartialtrykk. Utløpet i det indre røret ble ført til et massespektrometer som bestemte mengde hydrogen i gassen.

#### 4.2.2 Temperaturkontroll

Termoelementet besto av platina / platina - 10 % rhodium. Nederst i målecellen var termoelementet koblet til en minikontakt som igjen var koblet til cellens elektriske utganger. Det ble brukt kompensasjonskabler mellom minikontaktene, utganger og temperaturregulatoren.

Dersom det kun ble brukt ett termoelement, ble det plassert i det ytre kammeret. Dersom det ble tatt i bruk to termoelement, var ett plassert i det indre kammeret, rett under prøven og i det ytre kammeret rett over prøven. I dette tilfellet var det ytre termoelementet koblet til regulatoren, mens det indre kun ble brukt til avlesning.

Termoelementene brukt i forsøkene med oksygenpartialtrykkgradient og fluksmåling ble kalibrert mot hverandre. Det ble gjort ved å binde flere termoelement tett sammen. De ble lagt i en horisontal rørovn som ble varmet til 700, 800, 900 og 1000 °C. Ett av termoelementene regulerte ovnen. En kalibreringskurve ble laget for temperaturene de ulike termoelementene viste, og avvik fra kurven ble trukket fra i de ulike forsøkene. Et av termoelementene viste avvik på omtrent 10 °C.

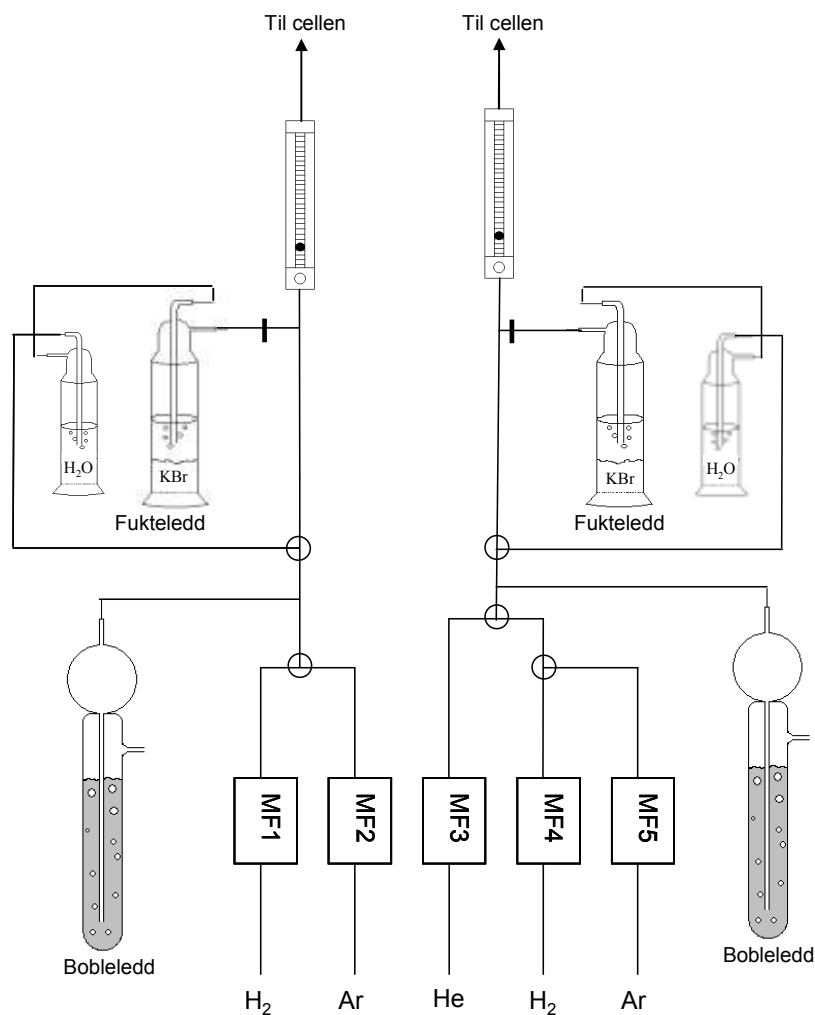
I disse forsøkene ble de to termoelementene plassert i en avstand på 1 cm. Det ble observert forskjellige temperaturgradienter mellom termoelementene, avhengig av plassering i cellen. Målecellene ble derfor flyttet oppover i ovnen for å finne gradientene ved ulike høyder. Cellen ble holdt i hver posisjon i minimum 30 minutter for å få stabile temperaturer.

I forsøkene med gradient i oksygenpartialtrykk og fluksmåling, hadde målecellene to termoelement. Målecellens høyde i ovnen ble justert slik at det ikke ble målt noen temperaturgradient over prøvene. I studiene av ulike synteseprosedyrer ble det kun brukt ett termoelement i cellen. Ved å ta utgangspunkt i prøvenes posisjon i ovnen, samt de målte temperaturgradientene, ble det estimert hva temperaturgradienten over prøve 1 til 6 og A til E var.

### 4.2.3 Gassblander

Prøvene ble satt i ulike gassammensetninger. Sammensetningen ble kontrollert av en gassblander. Illustrasjon av gassblander er vist i Figur 4.8. Blandingsforholdet til de ulike gassene ble bestemt av masseflowkontrollere. Det er elektronisk kontrollerte flowmeters som er kalibrert for de aktuelle gassene. Flowmeterne ble operert fra et LabView program, hvor mengde gass ble angitt i  $\text{mL min}^{-1}$ . Fra produsenten blir det oppgitt at nøyaktigheten i masseflowkontrollerne er 0,7 %.

I oppgaven ble ikke tørr gass brukt, kun fuktig gass. Da ble gassen boblet gjennom en mettet kaliumbromidløsning, som ga gassen et vanndampinnhold på 0,025 atm ved 25 °C. Bobleleddene var fylt med dibutylftalat. Før gassen nådde cellen, måtte den gjennom ett siste manuelt flowmeter som kontrollerte gasstrømmen inn på cellen.



Figur 4.8: Skisse av gassblander brukt i oppgaven. Ulike gasser kunne blandes i ønskede sammensetninger med masseflowkontrollere (MF). Bobledd ble brukt for å holde gasstrykket inn på cellen ved 1 atmosfære. Fukteleddet ga mulighet for et vandampinnhold på 0,025 atm ved 25 °C og atmosfærisk totaltrykk. Det siste flowmeteret kontrollerte gasstrømmen inn på cellen.

#### 4.2.4 Massespektrometri

Et massespektrometer (QMS 421, Balzers) ble brukt for å finne partialtrykkene til de ulike gassene fra cellens utløp. Massespektrometeret ble brukt til to formål. For å sjekke hvor tett forseglingen var og for å måle fluks av hydrogen gjennom membranen. Kalibreringskurver for ulike gassblandinger av  $\text{H}_2 + \text{He}$  og  $\text{Ar} + \text{He}$  ble brukt for å kalibrere massespektrometeret. Blandingsforholdet ble kontrollert av gassblanderens beskrevet tidligere.

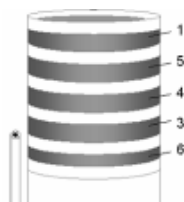
Prøve 7 – 11 ble forseglet til aluminarøret med en gullringer. Det ene kammeret ble tilført en strøm av  $\text{Ar(g)}$  og det andre en strøm av  $\text{He(g)}$ . Mengde  $\text{He(g)}$  i kammeret med  $\text{Ar(g)}$  ble målt i massespektrometeret før  $\text{H}_2(\text{g})$  ble tilført kamrene. Dette ga en indikasjon på lekkasje

mellom kamrene. Mengde lekkasje overgikk aldri 5 % for prøve 7, 8, 9 og 11. Fluksmålingene er beskrevet under.

## 4.3 Forsøksbetingelser

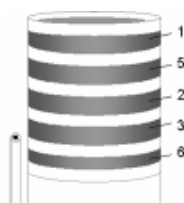
### **Studier av ulike synteseprosedyrer**

Prøve 1, 3, 4, 5 og 6 ble plassert i cellen som vist i Figur 4.4. Cellen ble varmet opp i argon til 1050 °C med en hastighet på 2 °C/min. Ved 1050 °C ble en strøm av fuktig 10 % H<sub>2</sub> + 90 % Ar tilført cellen fra det indre og ytre innløpet. Prøven sto i ovnen i 1 uke og ble avkjølt i argongass med en hastighet på 2 °C/min. Figur 4.9 viser hvor prøvene ble plassert i forhold til hverandre.



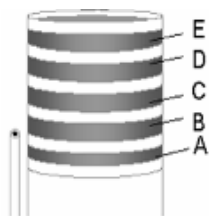
Figur 4.9: Skisse av prøvenes rekkefølge i cellen. Cellen sto i en fuktig strøm av 10 % H<sub>2</sub> + 90 % Ar i en uke. En mer detaljert beskrivelse av cellen er vist i Figur 4.4.

Tilsvarende forsøk ble igjen utført på prøve 1, 2, 3, 5 og 6, men denne gangen med en strøm av 100 % fuktig H<sub>2</sub> tilført cellen fra det indre og ytre innløpet. Prøven sto i ovnen i 1 uke. Figur 4.10 viser hvor prøvene ble plassert i forhold til hverandre.



Figur 4.10: Skisse av prøvenes rekkefølge i cellen. Cellen sto i en strøm av 100 % fuktig H<sub>2</sub> i en uke. En mer detaljert beskrivelse av cellen er vist i Figur 4.4.

Prøve A – E ble plassert i cellen og varmet opp i argon til 1050 °C med en hastighet på 2 °C/min. Ved 1050 °C ble en strøm av 100 % fuktig H<sub>2</sub> tilført cellen fra det indre og ytre innløpet. Prøven sto i ovnen i 1 uke og ble avkjølt i argongass med en hastighet på 2 °C/min. Figur 4.11 viser hvor prøvene ble plassert i forhold til hverandre.



Figur 4.11: Skisse av prøvenes rekkefølge i cellen. Cellen sto i 100 % fuktig  $H_2$  i en uke. En mer detaljert beskrivelse av cellen er vist i Figur 4.4.

### **Forsøk med stavprøve**

Prøven ble plassert i cellen som vist i Figur 4.5. Cellen ble varmet opp i argon til 1050 °C med en hastighet på 2 °C/min. Ved 1050 °C ble en strøm av 100 % fuktig  $H_2$  tilført cellen fra det indre og ytre innløpet. Prøven sto i ovnen i 1 uke og ble avkjølt i argongass med en hastighet på 2 °C/min.

### **Forsøk med gradient i oksygenpartialtrykk**

Prøve 7 ble forseglet til cellens indre rør som vist i Figur 4.6 og 4.7. Cellen ble varmet opp til 1056 °C med en hastighet på 2 °C/min, med argon i det indre kammeret og helium i det ytre kammeret. Cellen ble varmebehandlet ved 1056 °C i 2 dager. Deretter ble temperaturen satt ned til 1050 °C. Forseglingen ble bekreftet med et massespektrometer. To ulike strømmer av gassblandinger ble tilført det indre og det ytre kammeret for å få en gradient i  $pO_2$ . Det indre kammeret inneholdt en blanding av fuktig 70 %  $H_2$  + 30 % Ar. Det ytre kammeret inneholdt 100 % fuktig  $H_2$ . Prøven sto med denne gass-blandingen, ved 1050 °C i 7 dager. Et tilsvarende forsøk ble utført med prøve 8 og 9, men da i henholdsvis 10 og 14 dager.

Prøve 10 ble også satt i en gradient i  $pO_2$ , som beskrevet over. I dette tilfellet ble derimot gradienten snudd, slik at det indre kammeret ble tilført en strøm av  $H_2$  med full fukting. Det ytre kammeret ble tilført en strøm av fuktig 70 %  $H_2$  + 30 % Ar. Prøven sto slik i 14 dager.

I et tilfellet ble det plassert en markør på undersiden til en sintret prøve, for å undersøke dens plassering etter massetransport. Markøren var en tynn stripe med platina. Etter 5 dager i en  $pO_2$ -gradient ved 1050 °C ble prøven undersøkt i SEM. Det ble observert økt krystallvekst rundt platinaet i forhold oksidet, og markøren hadde ikke flyttet posisjon. Forsøket ble ikke gjenopptatt.

### **Fluksmålinger**

Fluks av hydrogen ble forsøkt målt gjennom prøve 11. Det ytre kammeret ble tilsatt en strøm av fuktig 90 %  $H_2$  + 10 % He, og det indre ble tilsatt 100 % fuktig Ar(g). Mengde  $H_2$ (g) og He(g) i Ar(g) ble målt. Denne mengden ble målt til å være ca 10 % av det totale partialtrykket. Det ble også målt en betydelig mengde He(g) i det indre kammeret. Altså var forseglingen ikke god nok for fluksmålinger. Prøven sto i 31 dager for å undersøke om

mengde  $H_2(g)$  og  $He(g)$  ble redusert etter som et tett lag vokste på prøvens underside. Dersom det tette laget vokste rundt gullringen kunne det tenkes at forseglingen ble tettere. Det ble ikke observert noen ending av mengde  $H_2(g) + He(g)$  etter 31 dager.

### *Ulike forsøksbetingelser*

En oversikt over de ulike forsøkene, samt deres forsøksbetingelser er gitt i Tabell 4.4. Alle gassene inneholdt 0,025 atm  $H_2O$ .

**Tabell 4.4:** Oversikt over ulike forsøksbetingelser

| Prøve | Formål  | Tid / dager | Gassblanding indre kammer* | Gassblanding ytre kammer* |
|-------|---|-------------|----------------------------|---------------------------|
| 1     | Undersøke betydning av bindemiddel, tetthet til prøvene samt effekt av sliping og polering.                           | 7 + 7       | 10 % $H_2$ så 100 % $H_2$  | 10 % $H_2$ så 100 % $H_2$ |
| 2     |   | 7           | 100 % $H_2$                | 100 % $H_2$               |
| 3     |   | 7 + 7       | 10 % $H_2$ så 100 % $H_2$  | 10 % $H_2$ så 100 % $H_2$ |
| 4     |   | 7           | 10 % $H_2$                 | 10 % $H_2$                |
| 5     |   | 7 + 7       | 10 % $H_2$ så 100 % $H_2$  | 10 % $H_2$ så 100 % $H_2$ |
| 6     |   | 7 + 7       | 10 % $H_2$ så 100 % $H_2$  | 10 % $H_2$ så 100 % $H_2$ |
| A     | Undersøke betydning av mengde trykk ved kaldpressing samt retning ved kaldpressing, sintring og retning i målecellen. | 7           | 100 % $H_2$                | 100 % $H_2$               |
| B     |   | 7           | 100 % $H_2$                | 100 % $H_2$               |
| C     |   | 7           | 100 % $H_2$                | 100 % $H_2$               |
| D     |   | 7           | 100 % $H_2$                | 100 % $H_2$               |
| E     |   | 7           | 100 % $H_2$                | 100 % $H_2$               |
| Stav  | Undersøke betydning av en evt. temperaturgradient.  | 7           | 100 % $H_2$                | 100 % $H_2$               |
| 7     | Undersøke betydning av en $pO_2$ -gradient.   | 7           | 70 % $H_2$ og 30 % Ar      | 100 % $H_2$               |
| 8     |   | 10          | 70 % $H_2$ og 30 % Ar      | 100 % $H_2$               |
| 9     |   | 14          | 70 % $H_2$ og 30 % Ar      | 100 % $H_2$               |
| 10    |   | 14          | 100 % $H_2$                | 70 % $H_2$ og 30 % Ar     |
| 11    | Måle fluks  | 31          | 100 % Ar                   | 90 % $H_2$ og 10 % He     |

\* Alle gassblandinger ble fuktet med 0,025 atm  $H_2O$ .

## 4.4 Prøvekarakterisering

Prøvene ble undersøkt med optisk mikroskop og et sekundærelektronmikroskop (SEM). For tverrsnittanalyser i SEM ble prøvene brukket i to. Prøve A og 7 – 11 ble støpt i en epoksy-basert masse (EpoFix, Struers) samt slipt og polert før tverrsnittene ble studert. Overflatene ble også undersøkt med elektrontilbakespredt diffraksjon (EBSD) og røntgendiffraksjon

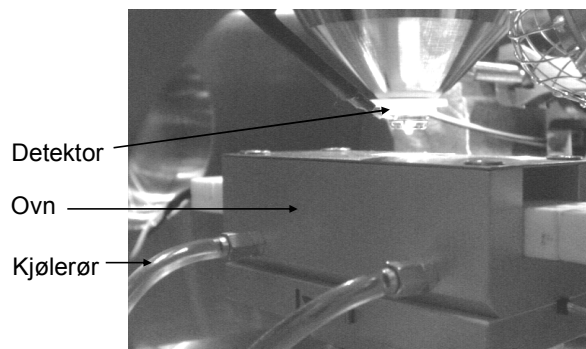
(XRD). Til slutt ble overflaten til en prøve undersøkt i SEM mens prøven ble varmet til 700 °C. Nåler på prøvens overflate ble undersøkt i et transmisjonselektronmikroskop (TEM).

## SEM

For å karakterisere prøvene ble det i hovedsak brukt et scanningelektronmikroskop (SEM) av typen FEG-SEM, Quanta 200F fra FEI, U.S. FEG\_SEM står for feltemisjon-scanningelektronmikroskop. To detektorer ble brukt, en Everhart-Thornley detektor for sekundælektroner (ETD) og en detektor for tilbakespredte elektroner (SSD). Signalene fra ETD- og SSD-detektoren kan legges over hverandre til å gi et nytt digitalt bilde. Denne metoden blir ofte brukt for å dempe eventuelle bildeforstyrrelser, som kanteffekter. Bildet vil få frem prøvens topografi og kjemisk sammensetning. I oppgaven blir slike bilder betegnet Mix. Bildene tatt med Everhart-Thornley detektoren blir kalt ETD, mens bildene tatt med detektor for tilbakespredte elektroner blir kalt SSD. Om ikke annet blir oppgitt, har mikroskoperingen foregått i høyvakuum med en akselerasjonsspenning på 10 – 130 kV og en arbeidsavstand på omtrent 10 mm. Mikroskopering av tverrsnitt har foregått i lavvakuum med tilsvarende betingelser.

Elektrontilbakespredt diffraksjon (EBSD) ble brukt for å få krystallografisk informasjon om et materiale. Krystallstrukturen til et materiale kan kobles til krystallografien ved gitte definerte punkter.

Høytemperatur-mikroskopering ble utført. En sintret prøve på størrelse 0,2 x 0,2 x 0,2 mm ble plassert i en ovn og varmet til 700 °C med en hastighet på 2 – 10 °C/min. Ovnene er vist i Figur 4.12. En GSED-detektor ble brukt (Gaseous Secondary Electron Detector). Forsøket ble utført i vakuum, med vanndamp. Trykket i kammeret var 40 – 60 Pa. Det ble ikke observert noen endring på prøvens overflate. Sem-bilder fra forsøket er vist i appendiks.

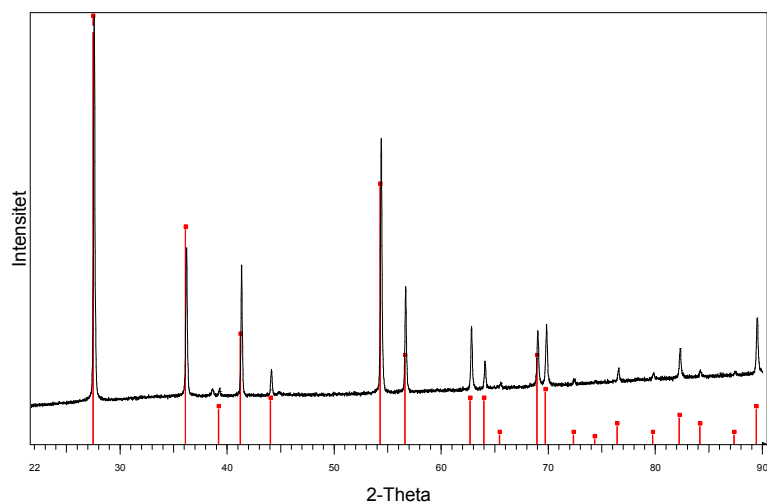


Figur 4.12: Optisk bilde av prøvekammer i elektronmikroskopet. Bildet viser en GSED-detektoren, ovnen og kjølerør.

## XRD

På prøvenes ene side vokste krystaller. Disse ble studert med røntgendiffraksjon (XRD). Diffraktometeret var av typen D-5000 fra Siemens. Krystallene ble identifisert til å være

rutil,  $\text{TiO}_2$ , som vist i Figur 4.13.



Figur 4.13: Røntgendiffraktogram av  $\text{TiO}_2$ , rutil. Linjene nederst i figuren er hentet fra identifiseringsprogrammet Eva. Diffraktogrammet viser også enkelte toppe som tilhører gull, da det ble brukt til forsegling av prøven.

### **TEM**

For karakterisering av nåler på prøveoverflaten ble et JEOL 2000FX transmisjonselektronmikroskop (TEM) brukt. Diffraksjon fra et utvalgt område på prøven (SAD, selected area diffraction) ble foretatt for å finne krystallstrukturen til nålene. Kameralengden var  $L = 0,66$  m og elektronstrålen på 200 kV.

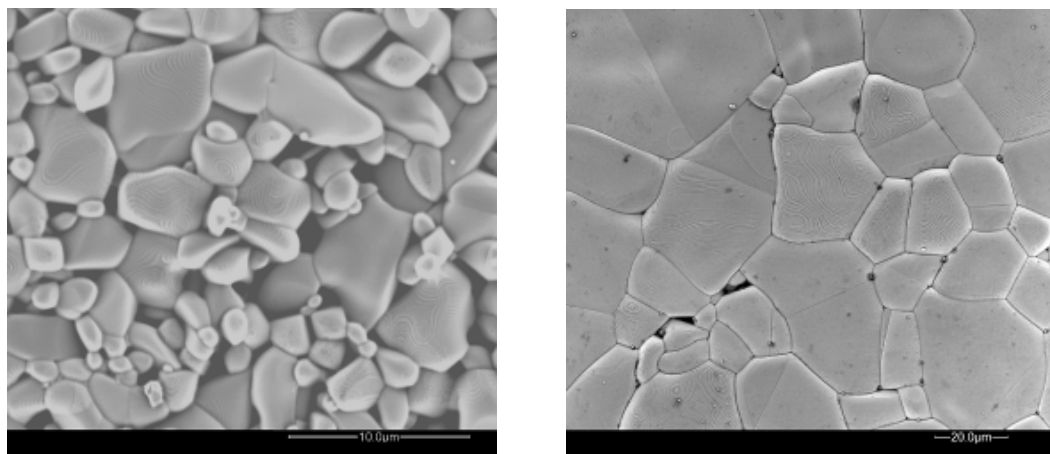


## 5. Resultater

Første del av dette kapittelet gir en kvalitativ beskrivelse av massetransporten. SEM-bilder av prøvene etter sintringen blir presentert. Deretter sammenliknes prøvenes over- og undersider, og parametere som kontrollerte veksten blir bestemt. Karakteristisk krystall- og nålvekst på overflatene blir så kort presentert. I de følgende avsnittene blir temperatur- og trykkgradienter over prøvene beregnet. En kvalitativ beskrivelse av massetransporten blir gitt ved tverrsnittanalyser. Til slutt blir selvdifusjonskoeffisienter beregnet.

### 5.1 Sintring

Prøvene ble sintret etter ulike program som beskrevet i Kapittel 4.1.2. SEM-bilder av prøve A og 7 etter sintring ved henholdsvis 1250 °C og 1400 °C er vist i Figur 5.1. Relativ tetthet ble målt med vekt og mikroskruemeter. Prøve A var ca 70 % tett, og prøve 7 var over 98 %. Nanopulverblandingen ble benyttet for prøve 7. Kornstørrelsen til prøve A var 1 – 10 µm. Kornstørrelsen til prøve 7 var 10 – 60 µm.



Figur 5.1: SEM-bilder av overflaten til sintrede prøver. Prøve A (venstre) og prøve 7 (høyre). Slipt og polert: nei. Prøve A ble sintret ved 1250 °C i 3 timer, prøve 7 ble sintret ved 1400 °C i 6 timer. Tetthet: prøve A ca 70 %, prøve 7 > 98 %. Kornstørrelse: prøve A, 1 - 10 µm og prøve 7, 10 - 60 µm. Detektor: Mix.

### 5.2 Massetransport

Prøvene ble holdt ved 1050 °C i ulike hydrogenblandinger fra 7 til 31 dager. Deretter ble overflatene studert i et sekundærelektronmikroskop (SEM). I det følgende kapittelet vil utvalgte bilder fra prøvenes over- og undersider bli vist, og sammenliknet med hverandre. Sammenlikningen gir en indikasjon på hvilke faktorer som kontrollerer den observerte massetransporten. Det blir vist at økt temperatur- og/eller pO<sub>2</sub>-gradineter over prøvene fører

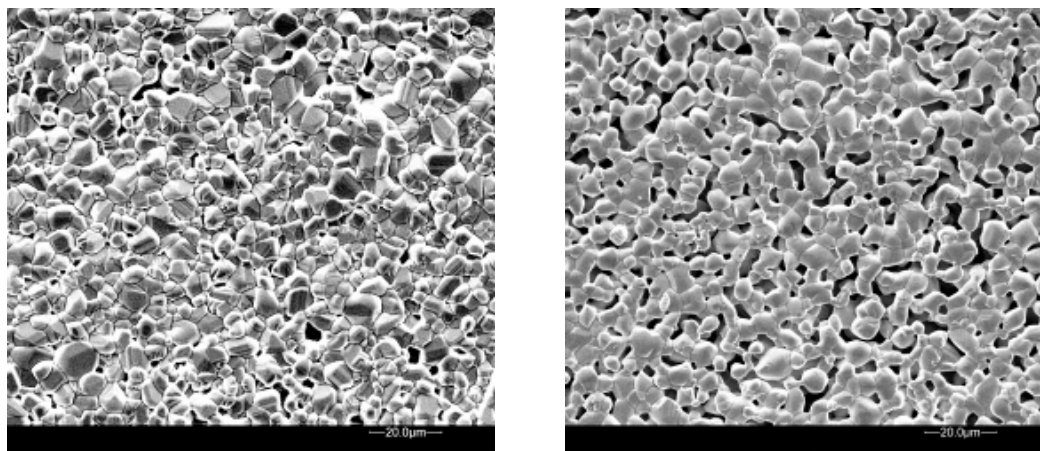
til økt massetransport. En oversikt over forsøksbetingelsene er vist i appendiks. I appendiks vises også optiske bilder av noen av prøvene. Senere i resultatdelen vil massetransporten bli kvantifisert ved tverrsnittanalyser.

### 5.2.1 Studie av ulike synteseprosedyrer

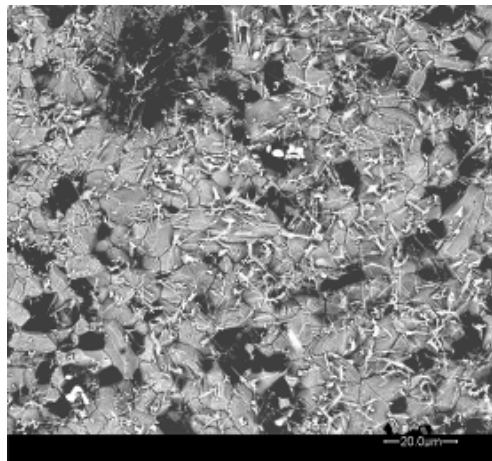
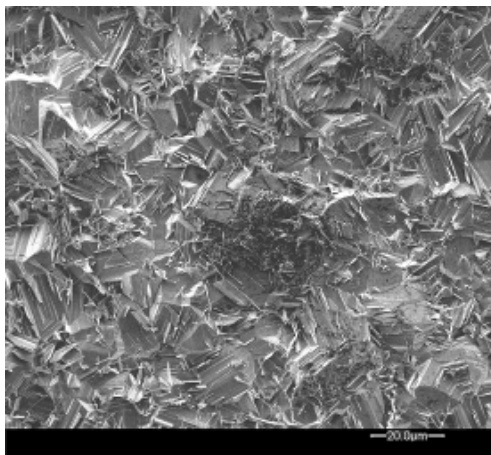
#### **Prøve 1, 3, 4, 5 og 6**

Fem prøver ble plassert over hverandre og holdt ved 1050 °C i 7 dager i en strøm av fuktig 10 % H<sub>2</sub> + 90 % Ar, se Figur 4.4 og 4.9. Prøvenes overflater ble undersøkt i SEM. For samtlige prøver var flaten vendt ned tettere enn prøvens flate vendt opp. Disse flatene vil i resten av oppgaven bli betegnet som prøvens under- og overside, se Figur 4.6. En sammenlikning av prøve 1, 3 og 6 er vist i Figur 5.2 – 5.4.

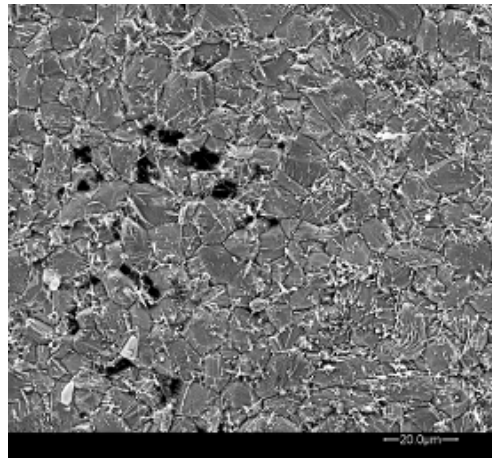
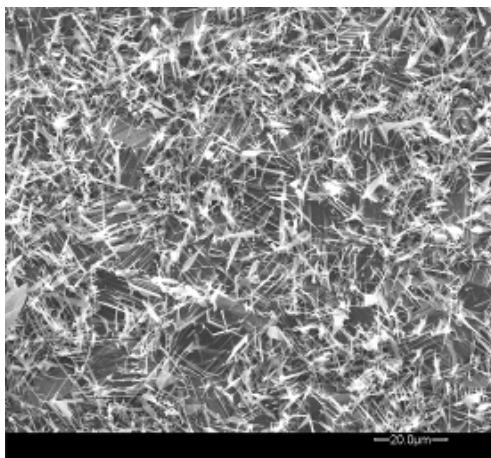
Prøve 1 hadde en relativ tetthet på ca 55 %, mens prøve 3 og 6 hadde en tetthet høyere enn 85 %. Forskjell i tetthet kan sees i SEM-bildene under. Prøve 5 og 6 ble ikke tilsatt bindemiddel. Ut i fra en sammenlikning av SEM-bildene er det ikke mulig å se at bindemiddelet har påvirket massetransporten. Overflatene til prøve 3 ble slipt og polert før den ble plassert i målecellen og varmebehandlet i hydrogen. En sammenlikning av SEM-bilder viser ingen markant forskjell på prøve 3 i forhold til de resterende prøvene.



*Figur 5.2: Prøve 1 etter 7 dager i fuktig 10 % H<sub>2</sub> + 90 % Ar. Tetthet: ca 60 %. Binder: nei. Slipt og polert: nei. Detektor: ETD. Venstre: underside,  $pO_2 \approx 9,9 \cdot 10^{-16}$  atm, vekst. Høyre: overside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-15}$  atm, tap. Plassering i cellen er vist i Figur 4.9.*



Figur 5.3: Prøve 6 etter 7 dager i fuktig 10 %  $H_2$  + 90 % Ar. Tetthet: ca 90 %. Binder: nei. Slipt og polert: nei. Detektor: ETD. Venstre: underside,  $pO_2 \approx 9,9 \cdot 10^{-16}$  atm, vekst. Høyre: overside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-15}$  atm, tap. Plassering i cellen er vist i Figur 4.9.



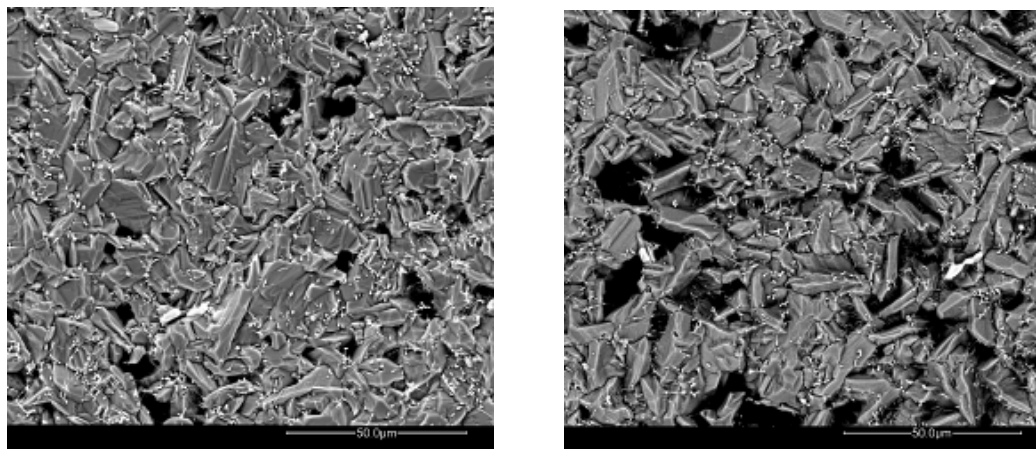
Figur 5.4: Prøve 3 etter 7 dager i fuktig 10 %  $H_2$  + 90 % Ar. Tetthet: ca 90 %. Binder: ja. Slipt og polert: ja. Detektor: ETD (venstre) og Mix (høyre). Venstre: underside,  $pO_2 \approx 9,9 \cdot 10^{-16}$  atm, vekst. Høyre: overside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-15}$  atm, tap. Plassering i cellen er vist i Figur 4.9.

### Prøve 1, 2, 3, 5 og 6

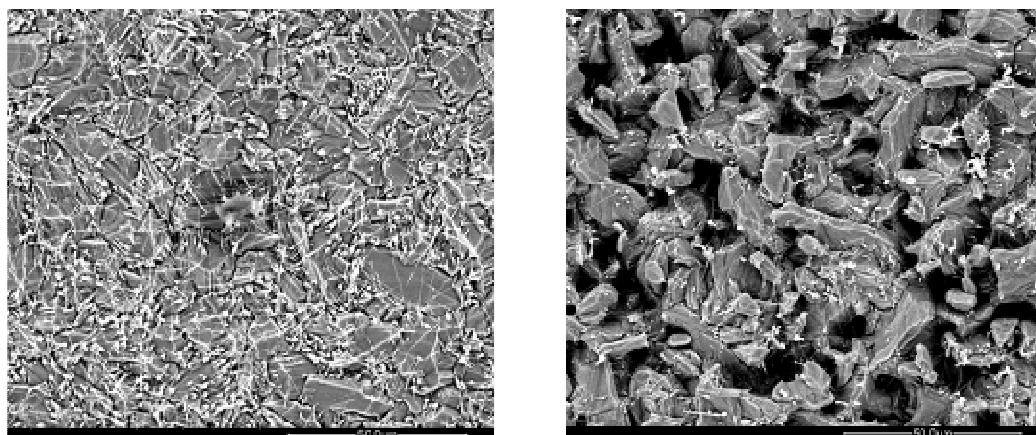
Prøve 1, 3, 5 og 6 ble deretter plassert i en celle sammen med prøve 2. Denne prøven var kun sintret, og ikke varmebehandlet i hydrogen. Prøvene ble holdt ved 1050 °C, men denne gangen i en strøm av 100 % fuktig hydrogen. Dette er beskrevet i Kapittel 4.3 og Figur 4.9. Prøvenes overflater ble så undersøkt i SEM. Undersiden var tettere enn oversiden for samtlige prøver. Prøve 2 og 6 er vist i Figur 5.5 – 5.6.

SEM-bildet av prøve 6 etter 1 uke i fuktig 10 %  $H_2$  + 90 % Ar (Figur 5.3) ble sammenliknet med prøve 6 etter 1 uke til i 100 % fuktig hydrogen (Figur 5.6). SEM-bildene viser at

massetransport av  $\text{TiO}_2$  økte etter andre uke i hydrogen. Det antas derfor at fenomenet er tidsavhengig.



Figur 5.5: Prøve 2 etter 7 dager i 100 % fuktig  $\text{H}_2$ . Tetthet: ca 90 %. Binder: ja. Slipt og polert: nei. Detektor: SSD. Venstre: underside,  $p\text{O}_2 \approx 9,9 \cdot 10^{-18} \text{ atm}$ , vekst. Høyre: overside,  $p\text{O}_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap. Plassering i cellen er vist i Figur 4.10.



Figur 5.6: Prøve 6 etter 7 dager i fuktig 10 %  $\text{H}_2$  + 90 % Ar, deretter 7 dager i 100 % fuktig  $\text{H}_2$ . Tetthet: ca 90 %. Binder: nei. Slipt og polert: nei. Detektor: Mix. Venstre: underside,  $p\text{O}_2 \approx 9,9 \cdot 10^{-18} \text{ atm}$ , vekst. Høyre: overside,  $p\text{O}_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap. Plassering i cellen er vist i Figur 4.10.

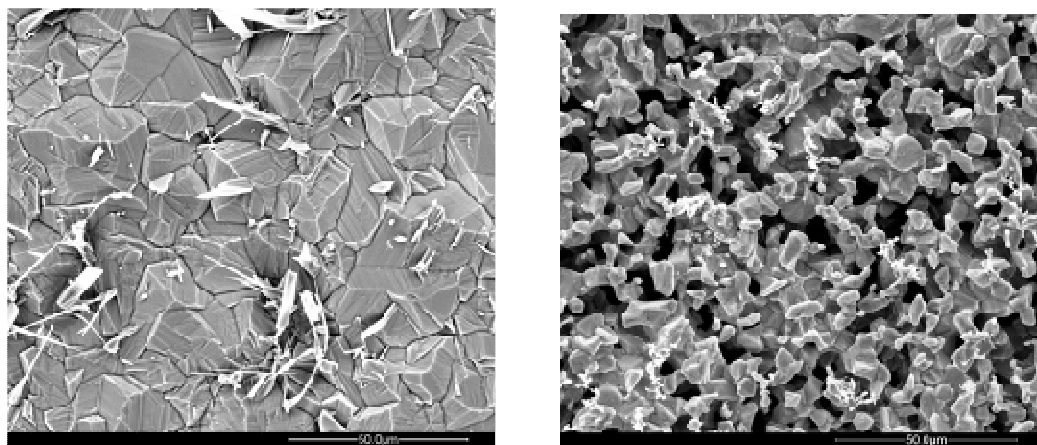
### Prøve A, B, C, D og E

Prøve A – E ble plassert over hverandre som vist i Figur 4.11. De ble holdt ved 1050 °C i en strøm av 100 % fuktig  $\text{H}_2$  i 7 dager. Dette er beskrevet i Kapittel 4.3. Ingen av prøvene ble polert og alle ble tilsatt bindemiddel. Prøvenes over- og underside ble undersøkt i SEM. Prøvens underside var tettere enn oversiden for samtlige prøver. En sammenlikning av prøve A, D og E er vist i Figur 5.7 – 5.9.

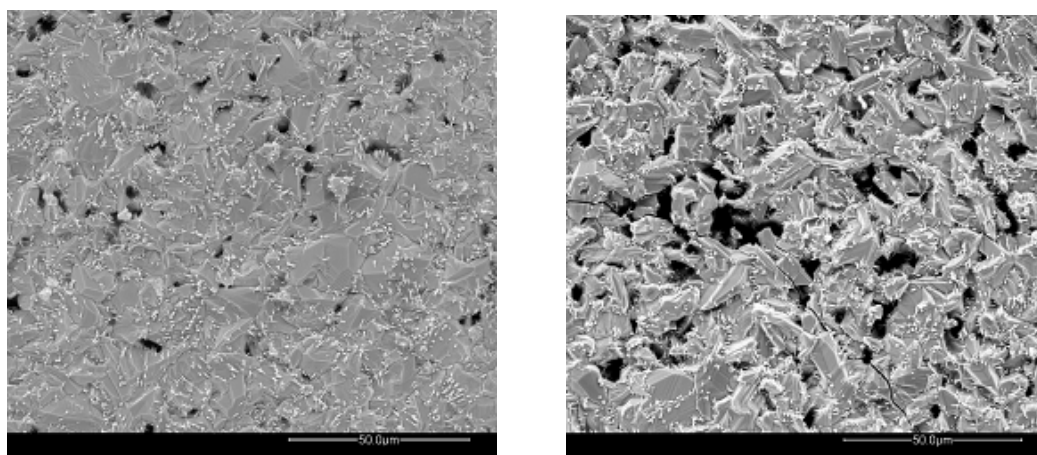
Prøvene ble snudd i ulike retninger ved kaldpressing, sintring og i målecellen. SEM-undersøkelse viste at alle prøvene hadde porøse oversider og tette undersider etter varmebehandling i hydrogen. Derfor antas det at prøvens retning ved fremstilling og i målecellen ikke hadde en signifikant innvirkning på den observerte transporten av  $\text{TiO}_2$ .

Videre ble det observert at prøve A hadde en betydelig tettere underside og porøs overside enn de resterende fire prøvene. Prøve A var plassert lengst ned mot det indre aluminarøret.

Prøve D ble kaldpresset med et trykk på 130 MPa, mens prøve A, B, C og E ble presset ved 870 MPa. Prøvene fra tidligere eksperiment ble presset ved 500 MPa. En sammenlikning av prøvene antydte at trykket ikke hadde noen betydelig effekt på massetransporten av  $\text{TiO}_2$ .

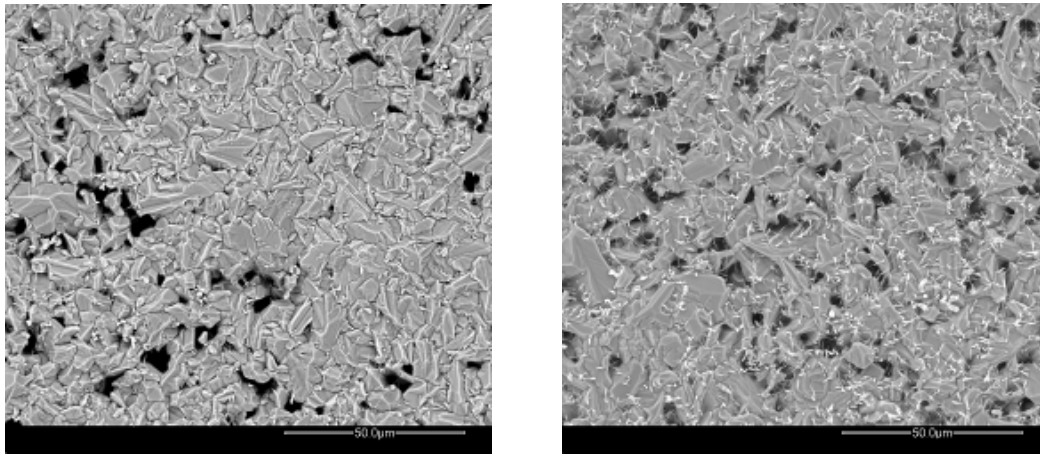


Figur 5.7: Prøve A etter 7 dager i 100 % fuktig  $\text{H}_2$ . Tetthet: ca 70 %. Binder: ja. Slipt og polert: nei. Detektor: ETD. Prøven lå samme retning i cellen som ved kaldpressing og sintring. Kaldpressing: 870 MPa. Venstre: underside,  $p\text{O}_2 \approx 9,9 \cdot 10^{-18} \text{ atm}$ , vekst. Høyre: overside,  $p\text{O}_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap. Plassering i cellen er vist i Figur 4.11.



Figur 5.8: Prøve D etter 7 dager i 100 % fuktig  $\text{H}_2$ . Tetthet: ca 90 %. Binder: ja. Slipt og polert: nei. Detektor: Mix. Prøven lå i samme retning i cellen som ved kaldpressing, men i motsatt retning av retningen ved sintring.

Kaldpressing: 130 MPa. Venstre: underside,  $pO_2 \approx 9,9 \cdot 10^{-18} \text{ atm}$ , vekst. Høyre: overside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap. Plassering i cellen er vist i Figur 4.11.



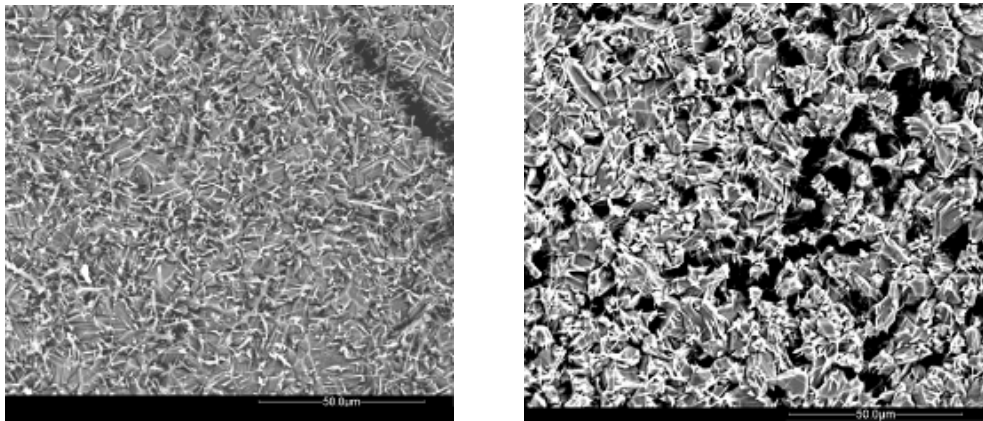
Figur 5.9: Prøve E etter 7 dager i 100 % fuktig  $H_2$ . Tetthet: ca 90 %. Binder: ja. Slipt og polert: nei. Detektor: Mix. Prøven lå samme retning i cellen som ved kaldpressing og sintring. Kaldpressing: 870 MPa. Venstre: underside,  $pO_2 \approx 9,9 \cdot 10^{-18} \text{ atm}$ , vekst. Høyre: overside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap. Plassering i cellen er vist i Figur 4.11.

## 5.2.2 Forsøk med stavprøve

### Stavprøve

Stavprøven ble holdt ved 1050 °C i en strøm av 100 % fuktig  $H_2$  som beskrevet i Kapittel 4.3 og Figur 4.5. Termoelementene var i lik høyde som prøvens øvre og nedre flate, med en avstand på 3,5 cm. Temperaturgradient over prøven er diskutert i Kapittel 4.2.2 og 5.5.

Prøvene ble undersøkt i SEM, og prøvens ene sideflate er vist i Figur 5.10. Bildet til venstre viser nedre del av prøven mens bildet til høyre viser øvre del av prøven. Øvre del av prøven, som var lokalisert i det varmeste området, viste en mer porøs flate enn den nedre delen av prøven som var lokalisert i et kaldere område. Dette indikerer en temperaturavhengig massetransport.



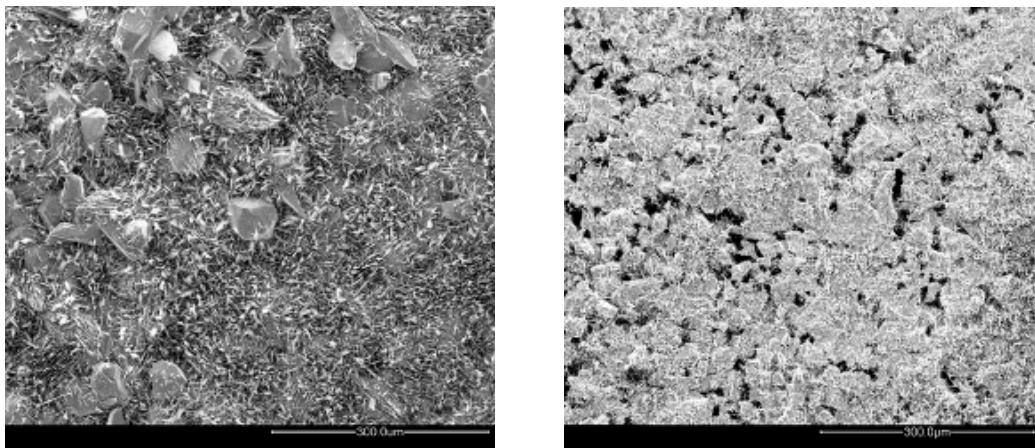
Figur 5.10: Stavprøven etter 7 dager i 100 % fuktig  $H_2$ . Tetthet:  $> 95\%$ . Binder: ja. Slipt og polert: nei. Detektor: Mix. Kaldpressing: 500 MPa. Venstre: nedre del, vekst. Høyre: øvre del, tap.

### 5.2.3 Forsøk med gradient i oksygenpartialtrykk

#### Prøve 7, 8 og 9

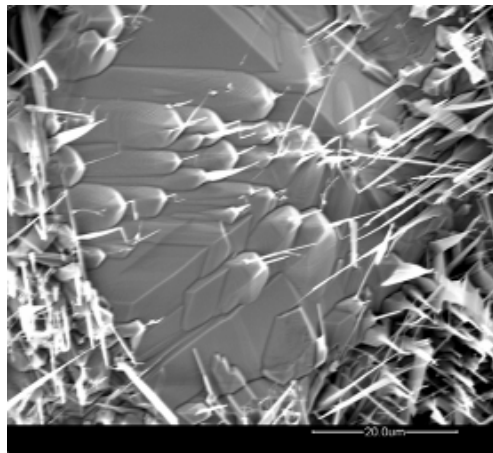
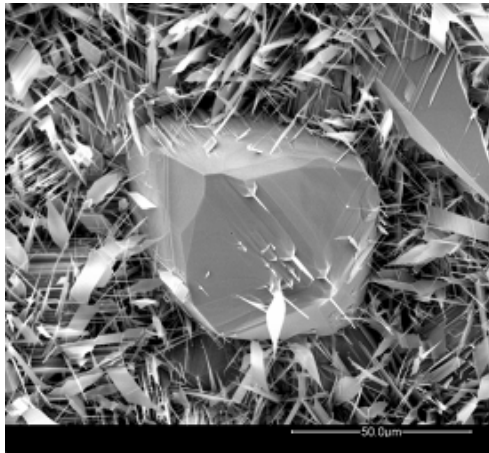
Prøve 7, 8 og 9 ble forseglet til cellens indre rør og holdt ved  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Det indre kammeret inneholdt en strøm av fuktig  $70\% H_2 + 30\% Ar$ . Det ytre kammeret inneholdt en strøm av  $100\%$  fuktig  $H_2$  (mer detaljert, se Kapittel 4.2 og 4.3). Prøve 7 ble holdt i 7 dager, prøve 8 i 10 dager og prøve 9 i 14 dager. Andre forsøksbetingelser er vist i Tabell 4.4 og A.1.

Prøvenes overflater ble så undersøkt i SEM. Alle prøvene viste en klar krystallvekst på undersiden, og større porer på prøvenes overside. Det ble også observert en betydelig større massetransport for prøve 9 som var i cellen lengre enn tidligere prøver. Figur 5.11 – 5.15 viser bilde av prøve 7, 8 og 9. Flere bilder av prøvene er vist i appendiks.

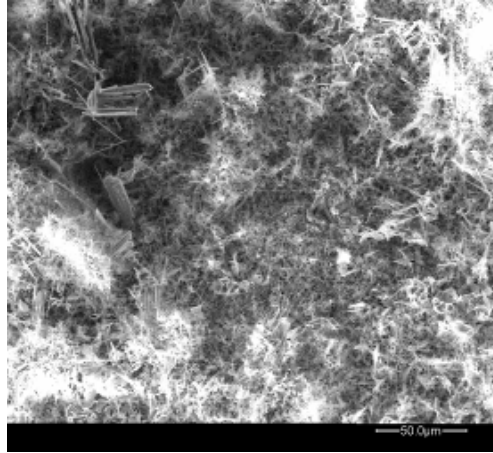
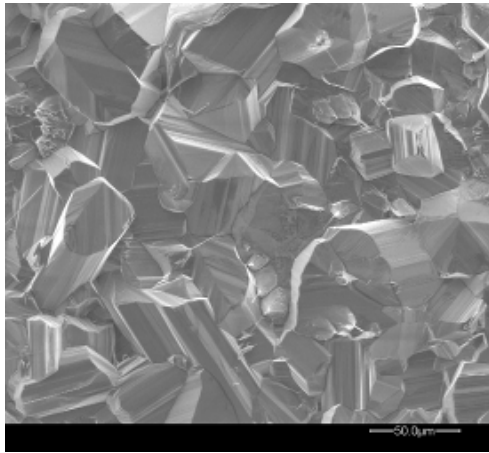


Figur 5.11: Prøve 7 etter 7 dager i en trykkgradient. Tetthet:  $> 98\%$ . Detektor: Mix. Venstre: underside,  $pO_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , vekst. Høyre: overside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap.

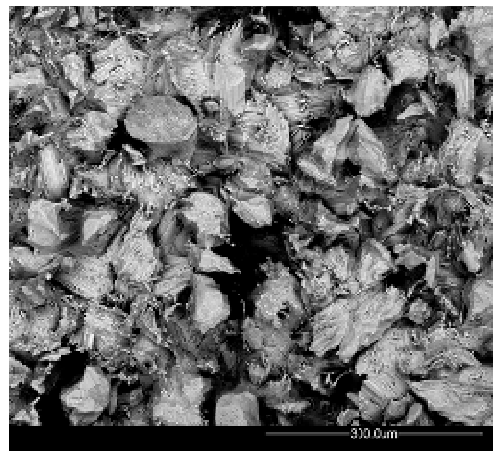
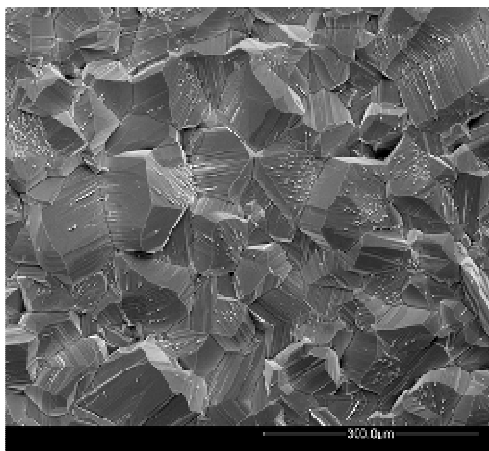




Figur 5.12: Prøve 7 etter 7 dager i en trykkgradient. Tetthet:  $> 98 \%$ . Detektor: Mix. Venstre og høyere: underside,  $pO_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , vekst. Forstørrelsen på bildene er nå lavere enn tidligere i oppgaven.

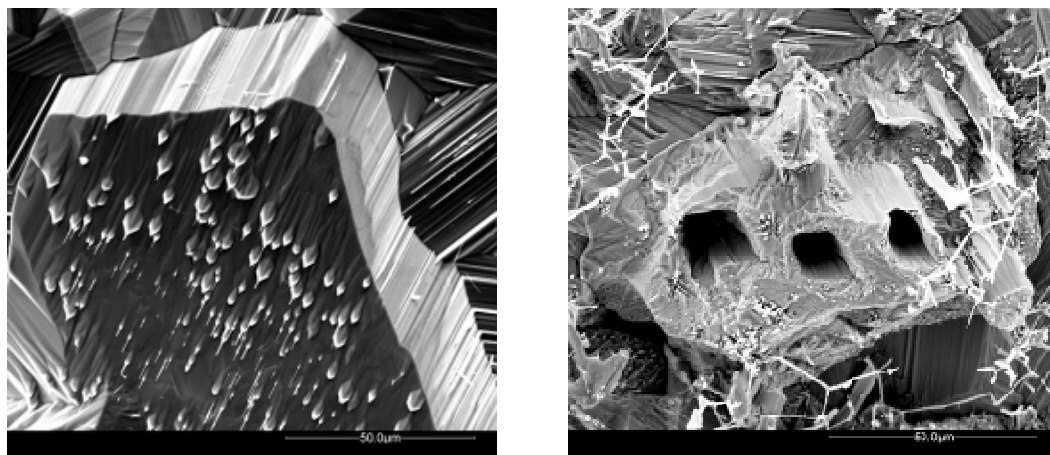


Figur 5.13: Prøve 8 etter 10 dager i en trykkgradient. Tetthet:  $> 98 \%$ . Detektor: ETD. Venstre: underside,  $pO_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , vekst. Høyre: overside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap.





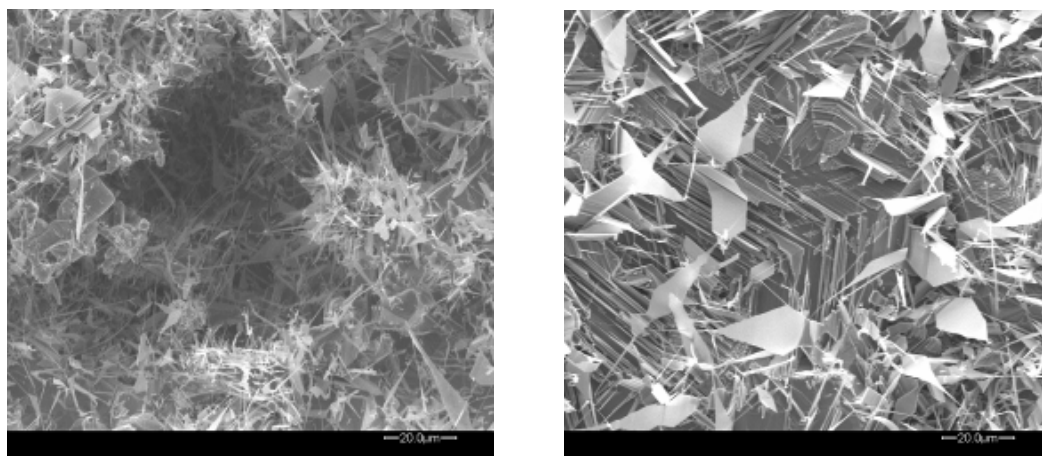
Figur 5.14: Prøve 9 etter 14 dager i en trykkgradient. Tetthet: > 98 %. Detektor: Mix (venstre) og SSD (høyre). Venstre: underside,  $pO_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , vekst. Høyre: overside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap.



Figur 5.15: Prøve 9 etter 14 dager i en trykkgradient. Tetthet: > 98 %. Detektor: ETD (venstre) og Mix (høyre). Venstre: underside,  $pO_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , vekst. Høyre: overside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap.

### Prøve 10

Prøve 10 ble forseglet til cellens indre rør og holdt ved 1050 °C. Det ytre kammeret inneholdt en strøm av fuktig 70 % H<sub>2</sub> + 30 % Ar. Det indre kammeret inneholdt en strøm av 100 % fuktig H<sub>2</sub>. Prøven ble varmebehandlet i 14 dager. Gradienten i pO<sub>2</sub> var her snudd i forhold til tidligere forsøk. For mer detaljert beskrivelse, se Kapittel 4.3. Prøvens overflater ble undersøkt i SEM og viste en tettere overside enn underside. Det ble observert en betydelig mindre transport enn for prøve 7 og 8. Figur 5.16 viser bilder av prøve 10.

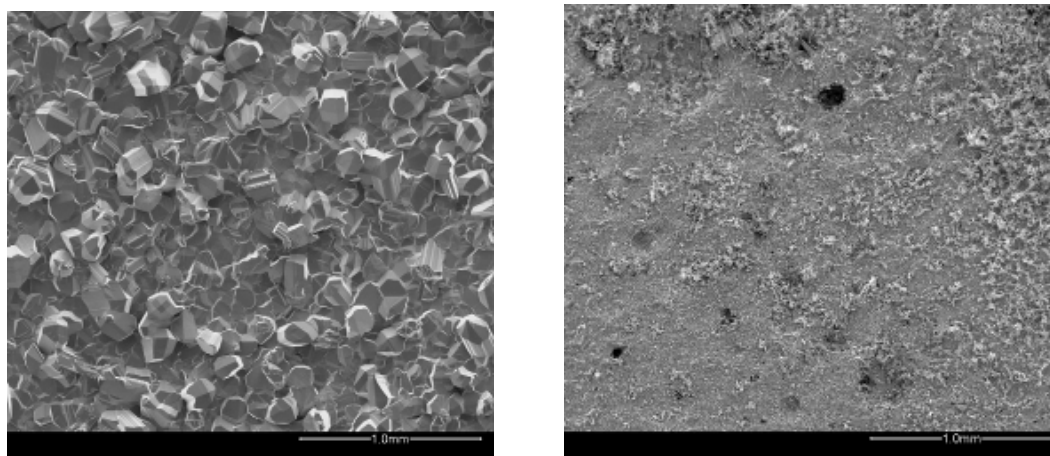


Figur 5.16: Prøve 10 etter 14 dager i en trykkgradient. Tetthet: > 98 %. Detektor: ETD (venstre) og Mix (høyre). Venstre: underside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap. Høyre: overside,  $pO_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , vekst (motsatt av tidligere).

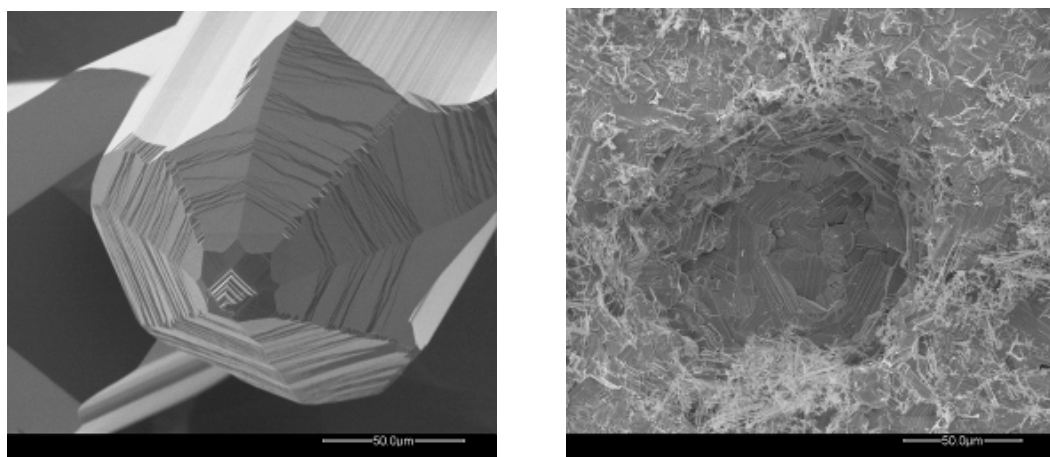
## 5.2.4 Fluksmåling

### Prøve 11

Prøve 11 ble forseglet til cellens indre kammer og holdt ved 1050 °C som beskrevet i Kapittel 4.3. Det indre kammeret inneholdt en strøm av 100 % fuktig Ar og det ytre kammeret inneholdt en strøm av fuktig 90 % H<sub>2</sub> + 10 % He. Prøven ble varmebehandlet i 31 dager og gassen i utløpet i det ytre kammeret ble kontinuerlig analysert i et massespektrometer. Prøvens overflater ble så undersøkt i SEM. Det ble observert tydelig krystallvekst på undersiden og store porer på oversiden. Sammenliknet med tidligere forsøk antas det at massetransporten var størst for denne prøven. Figur 5.17 – 5.18 viser bilder av prøve 11. Flere bilder av prøvene er vist i appendiks.



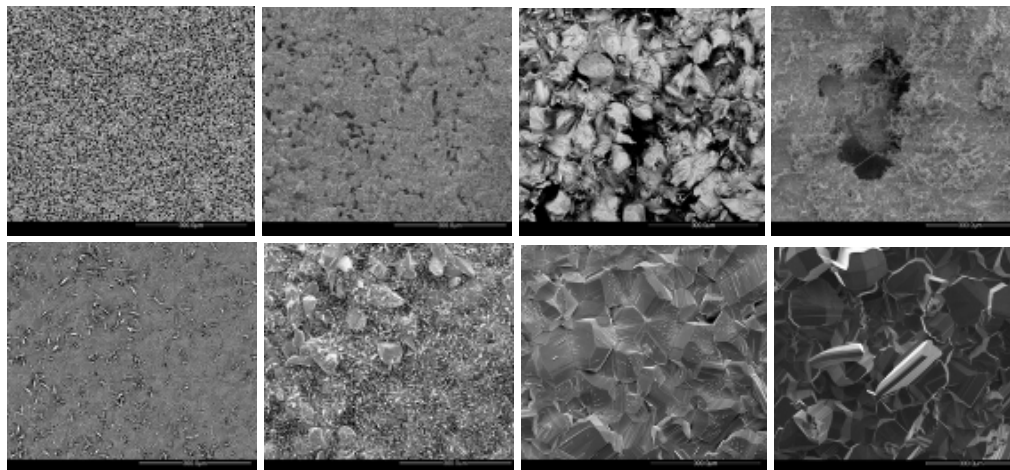
Figur 5.17: Prøve 11 etter 31 dager i en trykkgradient. Tetthet: > 98 %. Detektor: Mix. Venstre: underside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ , vekst. Høyre: overside,  $pO_2 \approx 1,4 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap.



Figur 5.18: Prøve 11 etter 31 dager i en trykkgradient. Tetthet: > 98 %. Detektor: Mix. Venstre: underside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ , vekst. Høyre: overside,  $pO_2 \approx 1,4 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap.

### 5.2.5 Sammenlikning

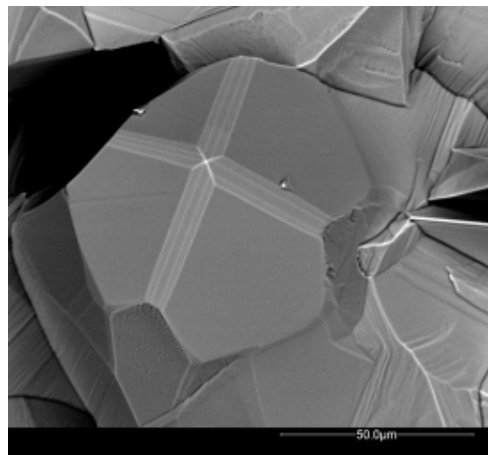
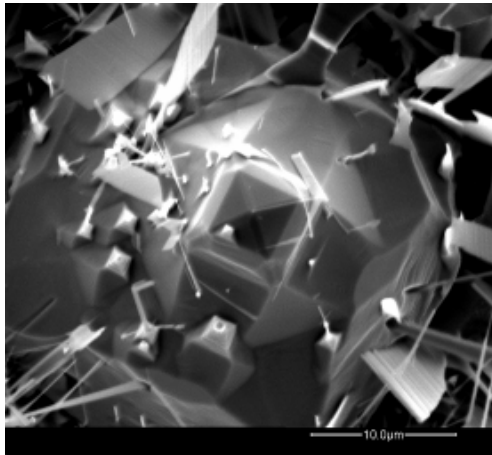
SEM-bilder av prøve A, 7, 9 og 11 er sammenliknet i Figur 5.19. Prøve A og 7 har blitt varmebehandlet i hydrogen i 7 dager, prøve 9 i 14 dager og prøve 11 i 31 dager. Bildene viser hvordan porene og krystallene ble større fra prøve A til 11. Prøve A hadde en tett overflate, men ingen tydelig krystallvekst. Prøve 7 hadde krystallvekst i enkelte områder på prøven mens prøve 9 var dekket av et tett lag med krystaller. Prøve 11 hadde betydelig større krystaller av ulik størrelse og fasong.



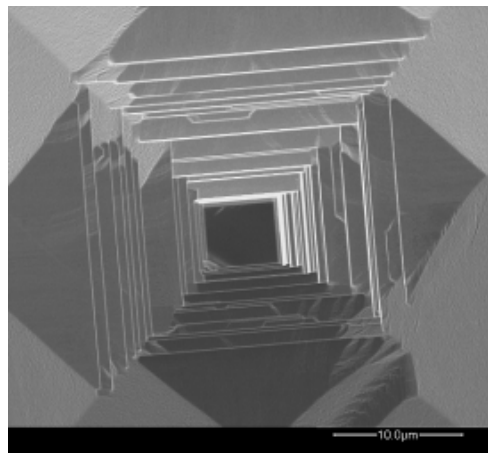
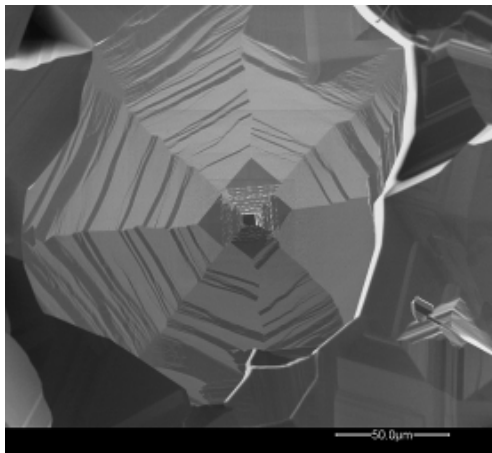
Figur 5.19: Sammenlikning av ulike prøver. Øvre rad: overside, tap. Nedre rad: underside, vekst. Fra venstre vises henholdsvis prøve A, 7, 9 og 11. Prøvenes overflate blir mer tett (underside) og porøs (overside) jo lengre prøven har vært i reduserende betingelser, og jo større gradienten i  $p\text{Ti}$  og  $p\text{O}_2$  er. Prøvene er tatt med lik forstørrelse.

## 5.3 Krystallvekst

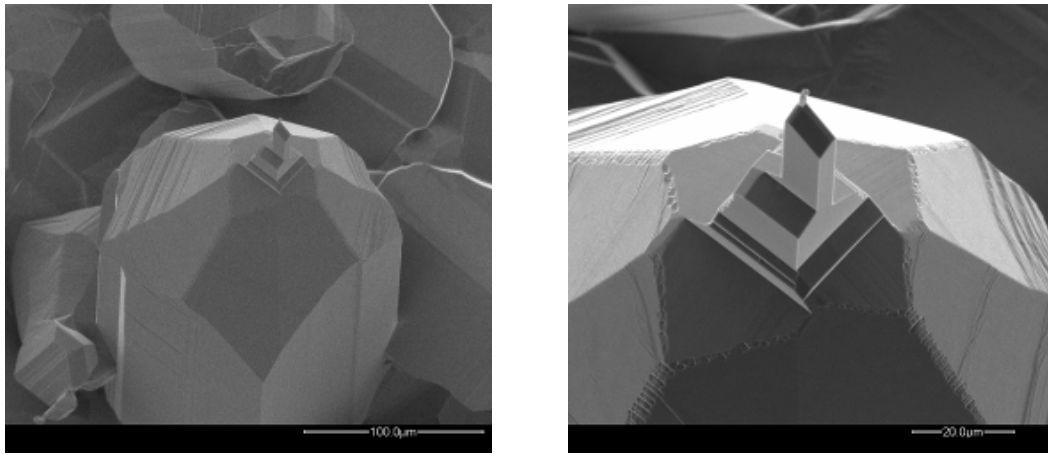
Prøve 7, 8, 9 og 11 ble varmebehandlet i ulike  $p\text{O}_2$ -gradienter. Et tett oksidlag vokste på prøvenes undersider. På disse undersidene vokste også krystaller med avgrensede veldefinerte flater. Krystallene hadde rutilstruktur, bestemt fra XRD- og EBSD-analyser (elektron tilbakespredt diffraksjon), se Kapittel 4.4 og appendiks. De mest fasetterte krystallene var opp til  $250\text{ }\mu\text{m}$  i diameter. Et lite utvalg av krystaller er vist i SEM-bildene under. Flere finnes i appendiks.



Figur 5.20: Krystaller av rutil på overflatene. Detektor: ETD (venstre) og SSD (høyre). Venstre: prøve 7 etter 7 dager i  $pO_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , underside, vekst. Høyre: prøve 9 etter 14 dager, i  $pO_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , underside, vekst.

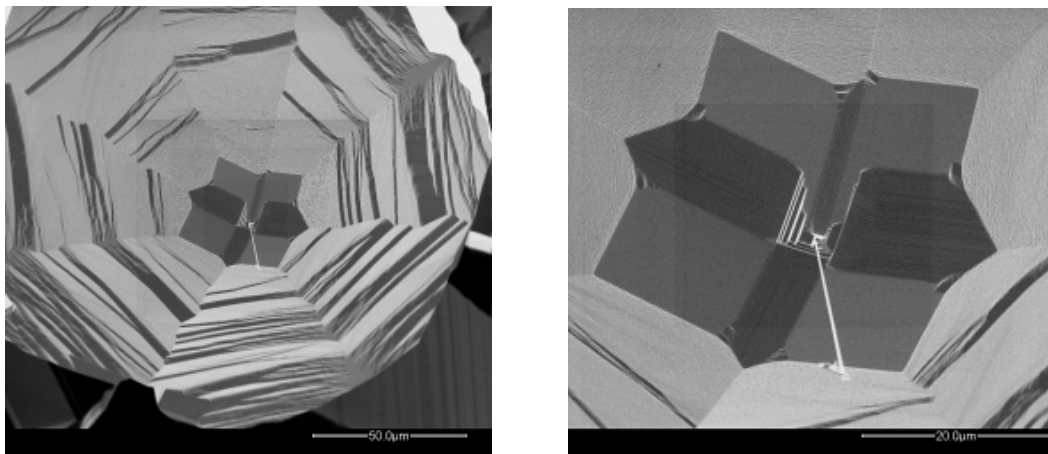


Figur 5.21: Rutilkrystall. Bildet til høyre er en forstørrelse av bildet til venstre. Detektor: Mix (høyre og venstre). Venstre og høyre: prøve 11 etter 31 dager i  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ , underside, vekst.



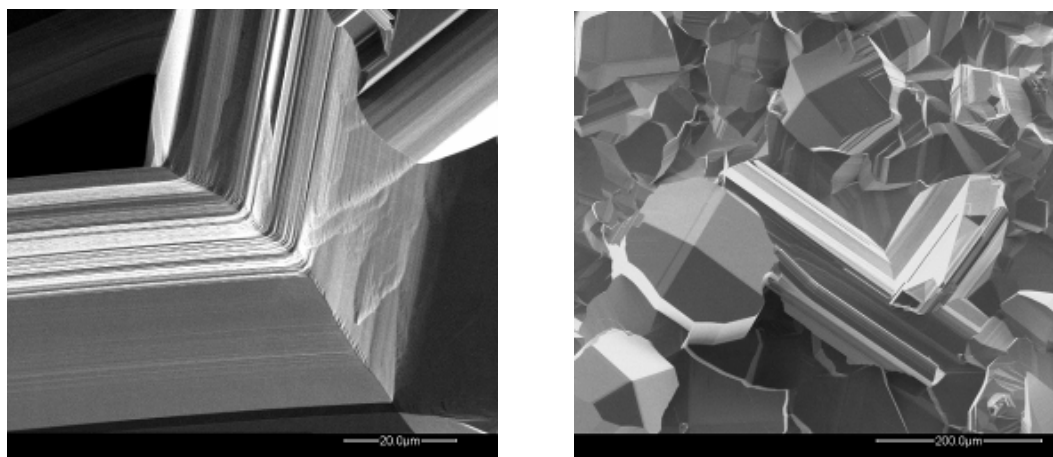
Figur 5.22: Rutilkrystall. Bildet til høyre er en forstørrelse av bildet til venstre. Detektor: Mix (venstre) og ETD (høyre). Venstre og høyre: prøve 11 etter 31 dager i  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ , underside, vekst.

På flere krystaller ble det observert nålvekst fra tuppen av fasetterte krystaller. Disse nålene var i 300 – 500 nm i diameter og 10 – 15  $\mu\text{m}$  i lengde. Et slikt eksempel er vist i Figur 5.23 og i appendiks. Etter TEM-analyse av nålene ble det bestemt at deres struktur ikke var rutil. Dette kan være årsaken til den observerte vinkelen nålen danner med tuppen av krystallen.



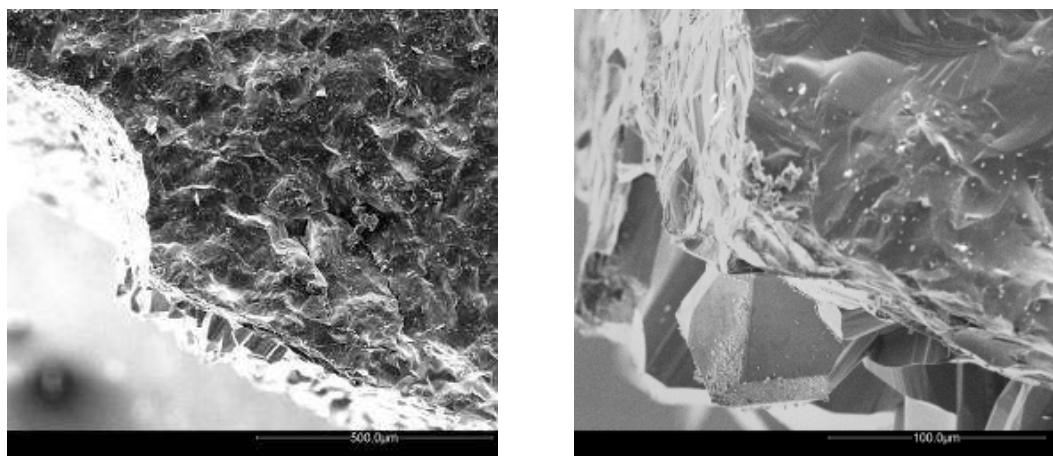
Figur 5.23: Krystall med en nål som vokste fra krystallens tupp. Nålen var vinklet i en annen retning enn krystallen. Krystallen var av rutilstruktur, ikke nålen. Nålen er ca 14  $\mu\text{m}$  i diameter og ca 450 nm i lengde. Bildet til høyre er en forstørrelse av bildet til venstre. Detektor: Mix (høyre og venstre). Venstre og høyre: prøve 11 etter 31 dager i  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ , underside, vekst.

Under bestemte betingelser er det vanlig at to eller flere krystallkorn danner symmetriske sammenvekster. Slike sammenvekster kalles tvillinger. Gitterretningen til den ene enheten har en bestemt krystallografisk relasjon til gitterretningen til den andre enheten. Slike tvillinger er observert på overflatene til prøve 7 – 11, og er vist i Figur 5.24.



Figur 5.24: Bildene viser to ulike krystaller med albutvilling morfologi. Detektor: Mix (venstre og høyre). Prøve 11 etter 31 dager i  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ , underside, vekst.

Figur 5.25 viser SEM-bilder av tversnittet til prøve 9. Tversnittet er laget ved brudd, og prøven er ikke støpt i plast. Bildene viser tydelig krystallvekst på prøvens overflate. Til venstre i begge bildene vises spor etter området hvor gullringen har vært plassert. Høyden på de ytterste krystallene var ca 60  $\mu\text{m}$  i høyde, og 70 – 90  $\mu\text{m}$  i bredde.



Figur 5.25: Tversnitt som viser overflaten og bulk. Gropen i bildet til venstre er området hvor gullringen lå. Bildet til høyre er en forstørrelse av bildet til venstre. Detektor: ETD (venstre) og Mix (høyre). Prøve 9 etter 14 dager, i  $pO_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , underside, vekst.

EBSD-analyse av krystaller på prøve 9 ble utført. Grunnet mye topografi på overflaten, oppsto en skyggeeffekt som hindret operatøren i å ta gode diffraksjonsbilder. Flater på to krystaller ble valgt ut, da de stakk mer frem fra overflaten. Bilder av overflaten og diffraksjonsmønstre er vist i appendiks. Krystallene ble bestemt til å være rutil. Krystallene så ikke ut til å ha noen foretrukket orientering på overflaten. I appendiks er det vist et eksempel på morfologien til en type rutilkrystall som ofte forekommer i naturen. En

sammenlikning av denne med krystaller observert i oppgaven, indikerer at de mest fasetterte og veldefinerte krystallene vokser langs c-retningen.

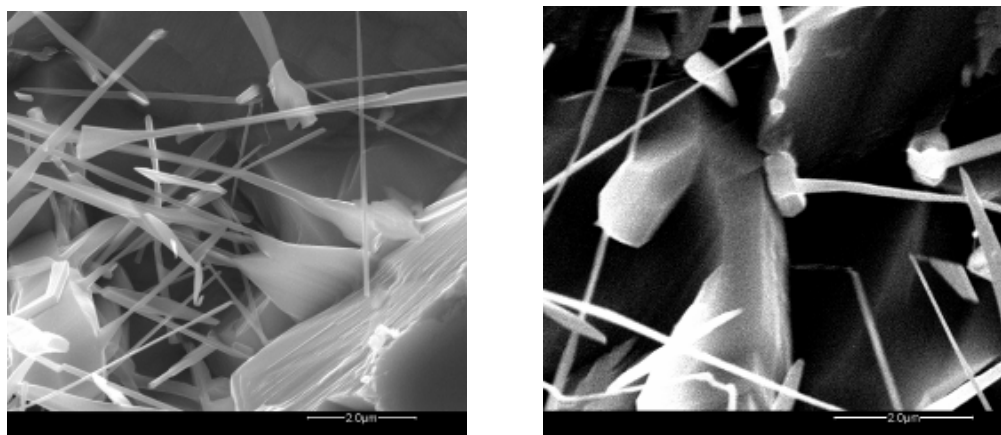
## 5.4 Nålvekst

Begge overflater på alle de reduserte prøvene var dekket av nåler med ulike typer morfologi. Noen prøver var også dekket av flak og andre av trådlignende partikler. Nåler og flak ble kun observert etter varmebehandling i  $H_2(g) + H_2O(g)$ . Nålene var 1 – 150  $\mu m$  i lengde og 20 nm – 1  $\mu m$  i diameter. Det ble ikke observert noen hule nåler. Gjennomsnittlige mål er gitt i appendiks.

### 5.4.1 Prøve 1 – 6

Prøve 1 – 6 ble varmebehandlet i 10 og deretter 100 % fuktig hydrogen i 7 + 7 dager. Prøvenes overflater ble undersøkt i SEM. Nålene på prøvenes over- og underside hadde omtrent lik morfologi.

Figur 5.26 viser SEM-bilder av nåler på prøve 2 og 6. Nålene på bildene er 50 – 500 nm i diameter og opp til 8  $\mu m$  i lengde. Nålene var bredere ved roten, og ble som regel tynnere mot tuppen. Denne type nåler forekom hyppigst.



Figur 5.26: Nåler på ulike overflater. Detektor: ETD. Diameter  $\approx$  50 - 500 nm, lengde  $\approx$  ca 8  $\mu m$ . Venstre: prøve 2, oversiden, 7 dager i 100 % fuktig  $H_2$ . Høyre: prøve 6, undersiden, 7 dager i fuktig 10 %  $H_2$  + 7 dager i 100 %  $H_2$ .

### 5.4.2 Prøve A – E

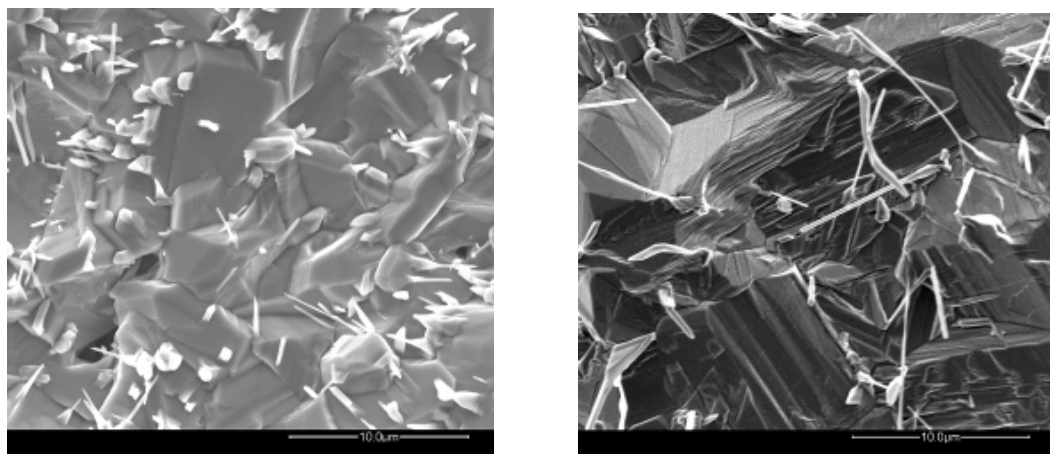
Prøve A – E ble varmebehandlet i 100 % fuktig hydrogen i 7 dager SEM-analyse viste at nålene og deres forekomst ikke skilte seg ut i forhold til nålene på prøve 1 – 6. Figur 5.27 og 5.28 viser SEM-bilder av prøve D, B, A og C.

Nålene på prøve D var kortere og hadde større diameter enn nålene vist over. De var typisk 100 – 500 nm i diameter og 1 – 2  $\mu\text{m}$  i lengde. Denne type nåler forekom hyppig på prøve 1 – 6 og A – E.

Enkelte nåler på prøve B var skjeve, og i enkelte tilfeller hadde de en større diameter på tuppen i forhold til roten av nålen. Disse nålene var 100 – 500 nm i diameter, og ca 10  $\mu\text{m}$  i lengde. Slike nåler forekom sjeldent.

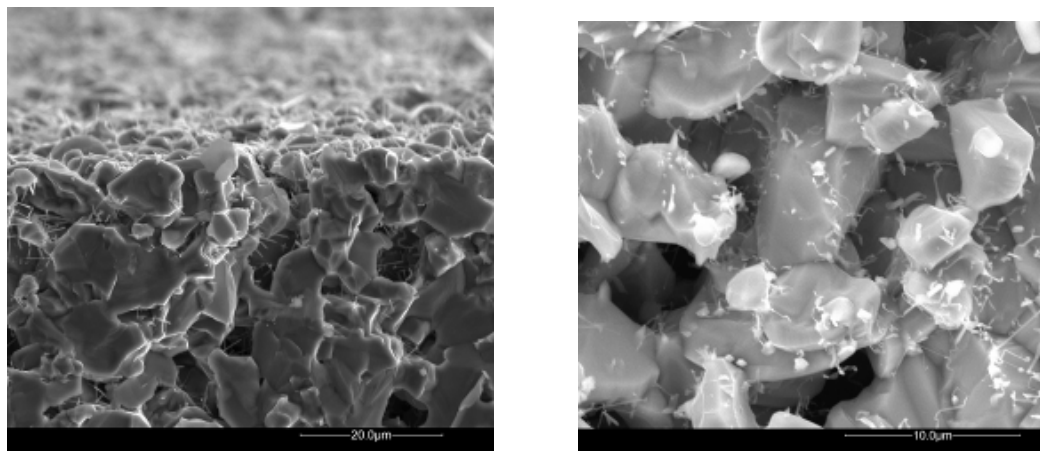
Et SEM-bilde av tverrsnittet til prøve C er vist i Figur 5.28. Bildet viser nåler i prøvens porer. Nålene ble observert opp til 0,1 mm inn i prøven.

På enkelte områder av oversiden til prøve A vokste det trådliknende partikler (Figur 5.28, høyre). De hadde en diameter på 100 – 200 nm og en lengde på 1 – 5  $\mu\text{m}$ . Slike partiklene forekom kun i enkelte områder på prøve A og 5.



Figur 5.27: Nåler på ulike overflater. Detektor: Mix (venstre), ETD (høyre). Venstre: prøve D, undersiden, 7 dager i 100 % fuktig  $\text{H}_2$ , diameter  $\approx$  100 - 500 nm, lengde  $\approx$  1 - 2  $\mu\text{m}$ . Høyre: prøve B, undersiden, 7 dager i 100 % fuktig  $\text{H}_2$ , diameter  $\approx$  100 - 500 nm, lengde  $\approx$  10  $\mu\text{m}$ .



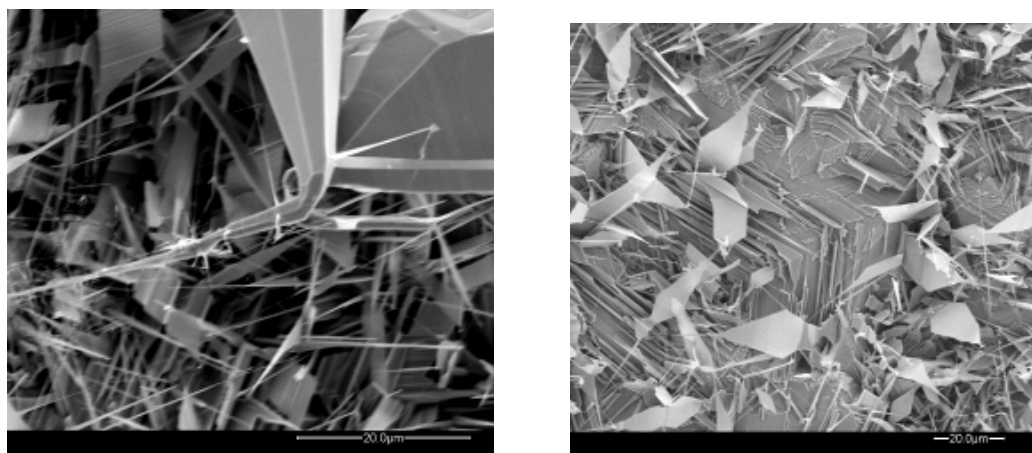


Figur 5.28: Nåler på overflate og i bulk. Detektor: ETD (venstre), Mix (høyre). Venstre: prøve C, tverrsnitt, 7 dager i 100 % fuktig  $H_2$ , viser nåler i porene. Høyre: prøve A, oversiden, 7 dager i 100 %  $H_2$ , diameter  $\approx 100 - 200$  nm, lengde  $\approx 1 - 5$   $\mu m$ .

### 5.4.3 Prøve 7, 8, 9 og 10

Prøve 7 – 9 ble satt i  $pO_2$ -gradienter og varmebehandlet i henholdsvis 7, 10, 14 og 14 dager. På overflatene til prøve 7 – 10 vokste det flak i tillegg til nåler. Flakene var opp til  $10 \times 10$   $\mu m^2$  i areal. SEM-bilder av flakene er vist i Figur 5.29.

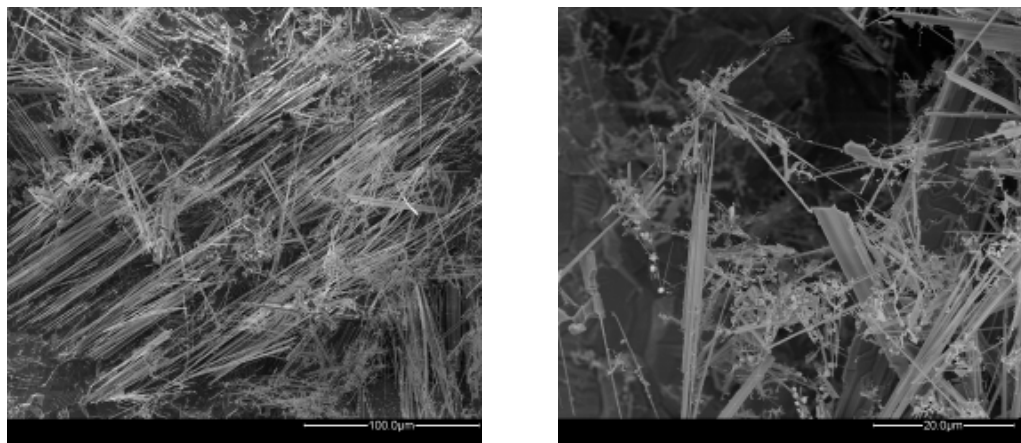
På overflaten til prøve 7 (Figur 5.27, venstre) vokste en krystall hvor tuppen gikk over til å bli en tynn nål. Dette er beskrevet i Kapittel 5.3. Overflaten til prøve 10 var svært ujevn. Mange flak og nåler vokste i ulike retninger og var av forskjellige størrelser.



Figur 5.29: Nåler og flak på ulike overflater. Detektor: SSD (venstre), Mix (høyre). Nåler: diameter  $\approx 50$  nm -1  $\mu m$ , lengde opp til 40  $\mu m$ . Flak: opp til  $10 \times 10$   $\mu m^2$ . Venstre: prøve 7, undersiden, 7 dager i  $pO_2$ -gradient. Høyre: prøve 10, undersiden, 14 dager i  $pO_2$ -gradient.

#### 5.4.4 Prøve 11

De fleste nålene på prøve 11 vokste i bestemte retninger, i motsetning til nåler på tidligere prøver. Dette er vist i Figur 5.30 (venstre). Nålene hadde en diameter på 200 nm – 2 µm, og en lengde opp til 125 µm. Prøve 11 hadde mange nåler kun på oversiden. På undersiden vokste nåler fra tuppen av noen få krystaller.

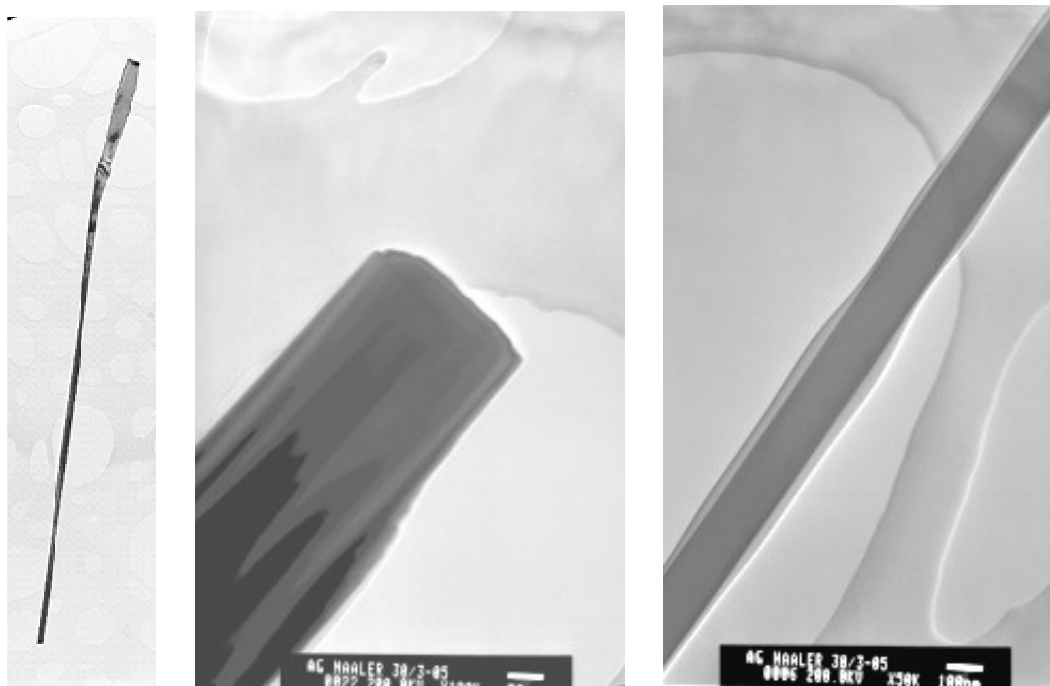


Figur 5.30: Nåler på oversiden til prøve 11. Detektor: ETD (venstre), Mix (høyre). Prøven sto i 31 dager i en  $pO_2$ -gradient. Diameter  $\approx$  200 nm – 1 µm, lengde opp til 125 µm.

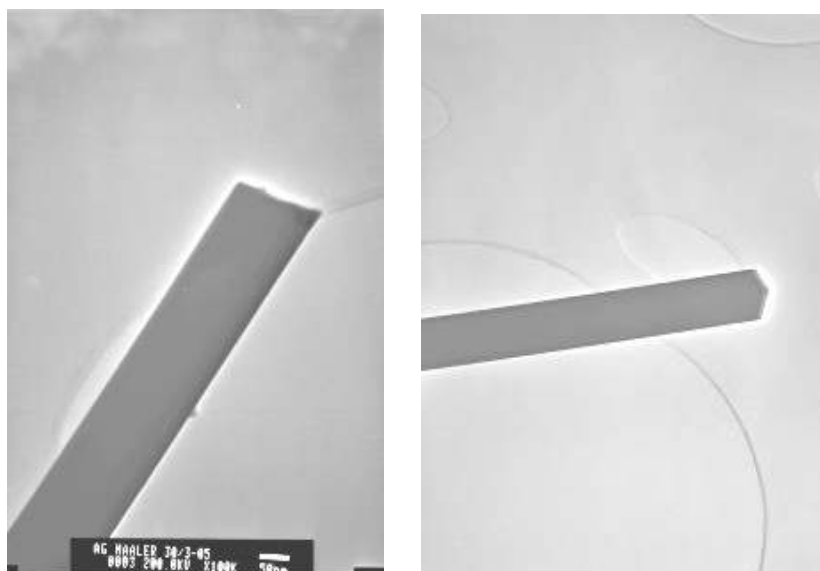
#### 5.4.5 TEM analyse av nåler

Flere nåler fra undersiden til prøve E ble undersøkt med TEM. Diffraksjon av nålene bestemte at de var enkrystaller. EDS-analysen bestemte at de besto av titan og oksygen. Bilder av nålene er vist i Figur 5.31 – 5.32. Ingen av nålene var hule.

Nålen i Figur 5.31, venstre, hadde en lengde på 11 µm og en diameter på 50 – 300 nm. Nålen i Figur 5.31, midten, var 255 – 295 nm. Nålen i Figur 5.31, venstre, var dekket av et amorft lag. Uten dette laget var diameteren 130 nm, laget var ca 30 nm tykt. Nålene i Figur 5.32 var 150 nm (venstre) og 130 nm (høyre) i diameter.

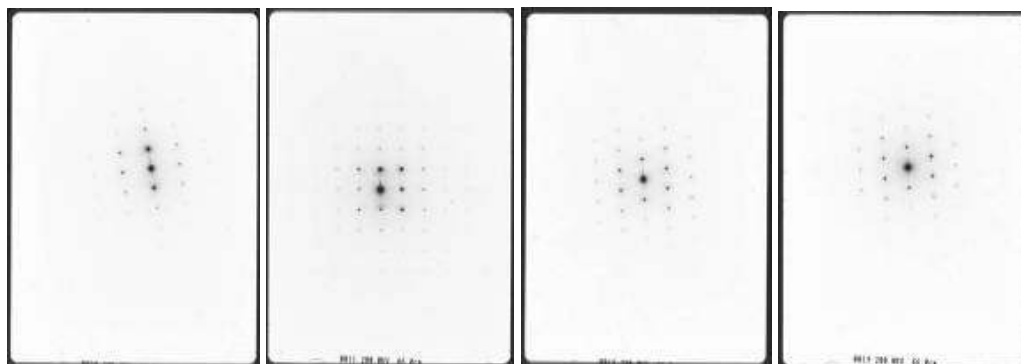


Figur 5.31: TEM-bilder av nåler fra oversiden til prøve E. Nålene på bildene er 130 - 300 nm i diameter.



Figur 5.32: TEM-bilder av nåler fra oversiden til prøve E. Nålene på bildene er mellom 150 (venstre) og 130 nm (høyre) i diameter.

For å finne strukturen til nålene ble det tatt diffraksjonsbilder fra et utvalg av områder på en nål (Selected Area Diffraction). Et utvalg av diffraksjonsbilder er vist i Figur 5.33, eksperimentelle d-verdier er gitt i Tabell 5.1.



Figur 5.33: Ulike diffraksjonsbilder, brukt for å finne strukturen til nålene. Bildenummer, fra høyre til venstre: nr, 18, 19, 11 og 20.

**Tabell 5.1:** Eksperimentelle d-verdier

| Fra Figur 5.33 | $d_{\text{eksp}}/\text{\AA}$ |
|----------------|------------------------------|
| 11             | 3,02                         |
|                | 2,21                         |
|                | 3,24                         |
| 20             | 2,29                         |
|                | 3,32                         |
|                | 1,86                         |
| 18             | 2,56                         |
|                | 2,51                         |
|                | 3,26                         |
| 19             | 1,92                         |
|                | 2,17                         |
|                | 2,52                         |

Programmet FindIt ble brukt for å finne teoretiske d-verdier [1]. Disse ble sammenliknet med de eksperimentelle verdiene. Ingen av d-verdiene var signifikant like.

Diffraksjonsbildene viste at to vinkler i strukturen var  $90^\circ$ , og en  $120^\circ$ . To akselengder var kortere enn den siste aksen. Følgende strukturer har to vinkler på  $90^\circ$  og en på  $120^\circ$ , samt akse a lik b, ulik c:  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}$  og  $\text{Ti}_6\text{O}$ . På bakgrunn av d-verdier og observerte vinkler kan det fastslås av nålene ikke hadde rutilstruktur. For å bestemme nøyaktig struktur må mer analysearbeid utføres.

#### 5.4.6 Oppsummering av nålveksten

Nålene var  $1 - 150 \mu\text{m}$  i lengde og hadde en diameter på  $20 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$ . Videre vokste nålene i flere ulike vinkler i forhold til overflaten. SEM-analysen av alle overflatene viste ingen klare mønster når det gjaldt nålene og platene sin tykkelse, lengde eller morfologi. TEM-analysen ga ingen klare indikasjoner på struktur eller vekstretning. Nøyaktige mål på

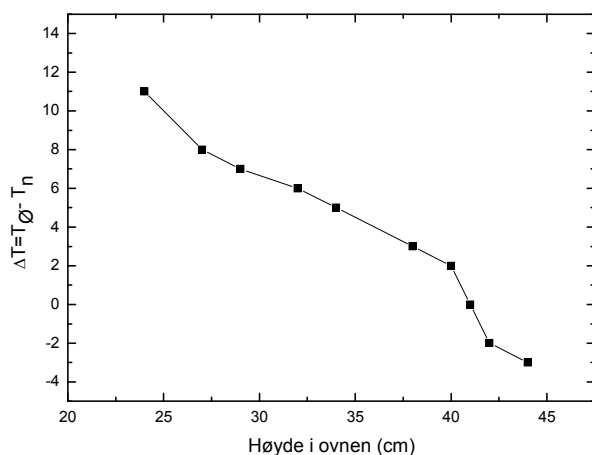
nålene er gitt i Tabell A.2, appendiks. Til slutt kan det nevnes at nål- og platevekst ikke ble observert ved varmebehandling i fuktig Ar, fuktig He eller i luft.

## 5.5 Temperaturgradient

Forsøket med stavprøven avslørte en temperaturgradient over prøven, og at massetransporten var avhengig av denne gradienten. Temperaturgradientene over prøven forekom i hovedsak på grunn av: 1) en temperaturgradient i ovnen og 2) en såkalt skyggeeffekt.

Temperaturgradienten i ovnen skyldes ovnens konstruksjon. Et område i ovnen er varmest, og mot ovnens topp og bunn blir temperaturen lavere. Jo lengre vekk prøven er fra det varmeste området, jo større blir temperaturgradienten. Skyggeeffekten skyldes de varmeabsorberende aluminarørene som skjermer prøven fra ovnen. Prøvens underside ble skjermet av to rør, mens prøvens overside ble skjermet av ett rør. Undersiden blir derfor kaldere, med mindre prøven flyttes over det varmeste punktet i ovnen, og ovnens temperaturgradient overstiger skyggeeffekten.

To termoelement var koblet til cellen som forklart i Kapittel 4.2.2, med en avstand på ca 1 cm. Termoelementene var kalibrert som forklart i Kapittel 4.2.2. Cellen ble senket og hevet i ovnen. Det øvre termoelementet kontrollerte varmen i ovnen, og ble satt til 1050 °C. Cellen sto i hver posisjon i ca 30 min for å oppnå stabilitet, og temperaturen til det nedre elementet ble registrert. Høyden til det øvre termoelementet ble brukt for sammenlikning. Resultatet er gitt i Figur 5.34.  $\Delta T$  er temperaturen til det øvre elementet minus temperaturen til det nedre elementet. Kalibrering av termoelement ble tatt hensyn til ved utregning.



Figur 5.34: Temperaturgradient mellom øvre og nedre termoelement, hvor det øvre elementet til en hver tid var 1050 °C.

Ovnens var 54 cm lang og ovnens midtre punkt var 27 cm fra bunn og opp. 41 cm opp i ovnen var det ingen temperaturgradient. Cellen ble holdt i denne posisjonen under eksperimentene med oksygenpartialtrykkgradient (prøve 7 – 11).

Forsøket med stavprøven ble foretatt med to termoelement som ikke ble kalibrert før bruk. Termoelementene ble plassert ved den øvre og nedre overflaten til prøven. Prøven var 3 cm høy og var plassert 26 – 29 cm opp i ovnen. Det antas derfor at prøven sto i en gradient på ca 20 °C.

I studiene av ulike synteseprosedyrer ble prøvene (1 – 6 og A – E) ble plassert ca 20 cm opp i ovnen. En temperaturgradient ble ikke målt ved denne posisjonen. Ved å ekstrapolere verdiene fra Figur 5.34 fåes gradienten 12 – 15 °C over 1 cm avstand på 1 cm. Prøvene var 2 – 2,5 mm høye. Temperaturgradienten over prøvene antas derfor å være 2,4 – 3,8 °C. I beregninger under brukes en gradient på 3 °C.

## 5.6 Partialtrykk over prøvene

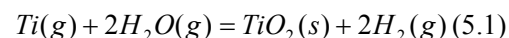
Forsøksbetingelser for enkelte prøver er vist i Tabell 5.2, A.1 og A.2.

**Tabell 5.2:** Forsøksbetingelser

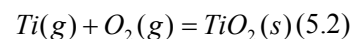
| Prøve | Tid i cellen / dager | Gassblanding indre kammer*    | Gassblanding ytre kammer*     | $\Delta T$ / °C |
|-------|----------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| A     | 7                    | 100 % H <sub>2</sub>          | 100 % H <sub>2</sub>          | ~ 3             |
| 7     | 7                    | 70 % H <sub>2</sub> / 30 % Ar | 100 % H <sub>2</sub>          | ~ 0             |
| 8     | 10                   | 70 % H <sub>2</sub> / 30 % Ar | 100 % H <sub>2</sub>          | ~ 0             |
| 9     | 14                   | 70 % H <sub>2</sub> / 30 % Ar | 100 % H <sub>2</sub>          | ~ 0             |
| 10    | 14                   | 100 % H <sub>2</sub>          | 70 % H <sub>2</sub> / 30 % Ar | ~ 0             |
| 11    | 31                   | 100 % Ar                      | 90 % H <sub>2</sub> / 10 % He | ~ 0             |

\* Alle gassblandinger ble fuktet med 0,025 atm.

For å regne ut pO<sub>2</sub> og pTi ble følgende likninger tatt i bruk



og



Hvor likevektskonstanten er gitt som

$$K' = \frac{a_{TiO_2} \cdot (p_{H_2})^2}{p_{Ti} \cdot (p_{H_2O})^2} \quad (5.3)$$

og

$$K'' = \frac{a_{TiO_2}}{p_{Ti} \cdot p_{O_2}} \quad (5.4)$$

Likevektskonstantene ble beregnet i dataprogrammet og databasen HSC [1], som har brukt data fra [2]. Programmet inneholder  $\Delta_f H$  og  $\Delta_f S$  som funksjon av temperatur. Konstantene er vist i Tabell 5.3:

**Tabell 5.3:** Likevektskonstanter

|       | 1047 °C              | 1050 °C              |
|-------|----------------------|----------------------|
| $K'$  | $1,78 \cdot 10^{25}$ | $1,48 \cdot 10^{25}$ |
| $K''$ | $1,18 \cdot 10^{39}$ | $8,83 \cdot 10^{38}$ |

Vi har

$$p_{H_2} + p_{H_2O} + p_{Ar} = 1 \quad (5.5)$$

eller

$$p_{H_2} + p_{H_2O} + p_{He} = 1 \quad (5.6)$$

og  $a_{TiO_2} = 1$ .

Trykkforhold mellom indre og ytre kammer er gitt:

$$r_p = \frac{p(\text{ytre})}{p(\text{indre})} \quad (5.7)$$

Ut fra disse opplysningene ble  $p_{Ti}$ ,  $p_{O_2}$  og  $r_p$  beregnet.

Det antas at argongassen inneholdt ca 10 ppm oksyngass. Prøve 11 sto i en gradient hvor det indre kammeret kun inneholdt fuktig argon. I denne blandingen ble oksyngassmengden tatt hensyn til ved utregning av  $p_{O_2}$  og  $p_{Ti}$ . For de resterende forsøkene var innvikning av ca 10 ppm oksygen på partialtrykkene så liten at det ble neglisjert.

Tabell 5.4 viser  $p_{Ti}$ ,  $p_{O_2}$  og  $r_p$  over prøvene. Det antas at lekkasje av gass mellom kamrene var neglisjerbar og at forsøkene skjedde ved et totaltrykk på 1 atm.

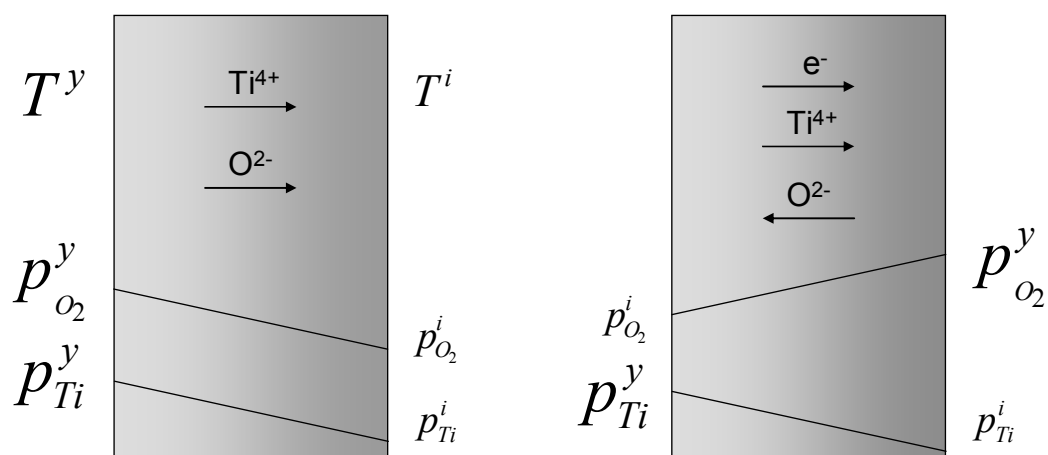
**Tabell 5.4:**  $p_{O_2}$  og  $p_{Ti}$  i indre og ytre kammer, samt trykkforhold over prøvene

| Prøve | $p_{O_2}$ indre<br>kammer / atm | $p_{O_2}$ ytre<br>kammer / atm | $p_{Ti}$ indre<br>kammer / atm | $p_{Ti}$ ytre<br>kammer / atm | $r(p_{O_2})$ | $r(p_{Ti})$ |
|-------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------|-------------|
|-------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------|-------------|

|              |                        |                       |                       |                       |                       |                      |
|--------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| A            | $9,92 \cdot 10^{-18}$  | $1,10 \cdot 10^{-17}$ | $8,54 \cdot 10^{-23}$ | $1,03 \cdot 10^{-22}$ | 1,18                  | 1,37                 |
| 7, 8<br>og 9 | $2,25 \cdot 10^{-17}$  | $1,10 \cdot 10^{-17}$ | $5,03 \cdot 10^{-23}$ | $1,03 \cdot 10^{-22}$ | 0,49                  | 2,05                 |
| 10           | $1,10 \cdot 10^{-17}$  | $2,25 \cdot 10^{-17}$ | $1,03 \cdot 10^{-22}$ | $5,03 \cdot 10^{-23}$ | 2,05                  | 0,49                 |
| 11           | $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ | $1,36 \cdot 10^{-17}$ | $1,08 \cdot 10^{-34}$ | $8,32 \cdot 10^{-23}$ | $1,30 \cdot 10^{-12}$ | $7,70 \cdot 10^{11}$ |

Med 5 % lekkasje mellom kamrene, ville gradientene over prøven minket og masstransporten blitt redusert. For prøve 7 – 10 ville forhold i  $p_{O_2}$  og forhold i  $p_{Ti}$  henholdsvis endret seg fra 0,49 til 0,53 og fra 2,05 til 1,90. Gradientene ville endret seg fra  $5,27 \cdot 10^{-23}$  til  $4,72 \cdot 10^{-23}$  ( $p_{Ti}^y - p_{Ti}^i$ ) og  $1,15 \cdot 10^{-17}$  til  $1,02 \cdot 10^{-17}$  ( $p_{O_2}^i - p_{O_2}^y$ ). Ingen av forsøkene ble utført med en lekkasje større enn 5 %. Det vil ikke bli tatt hensyn til lekkasje mellom kamrene for prøve 7 – 10 i resten av oppgaven.

I Figur 5.35 er gradientene over prøvene vist. De grå boksene illustrerer prøvene, mens pilene viser hvilke vei diffusjon av ioner og elektroner går.



Figur 5.35: Viser gradient i partialtrykk. prøve 1 – 6 og A – E (venstre) og prøve 7, 8, 9, 10 og 11 (høyre). De grå boksene illustrerer prøvene og pilene viser hvilke retning ionene diffunderer.



## 5.7 Kvantifisering av massetransport ved SEM.

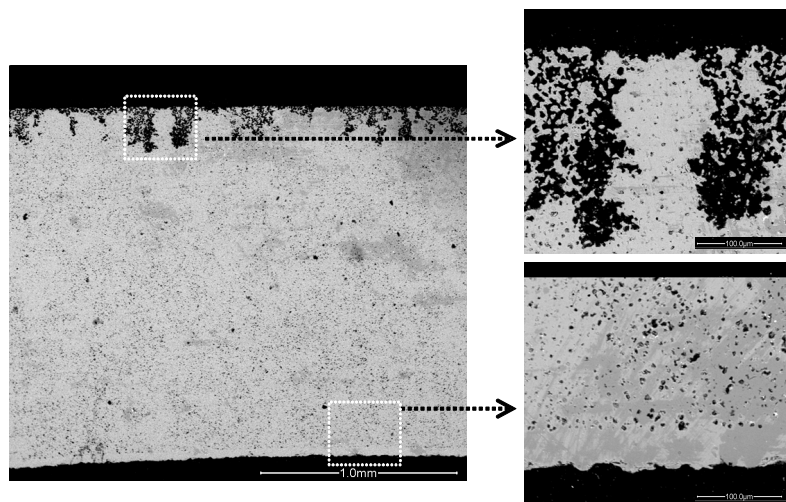
### Tverrsnittanalyse

Prøve A, 7, 8, 9 og 11 ble brukket i to og støpt i form slik at tverrsnittene kunne undersøkes i SEM. Alle prøvene viste et tett lag på prøvens underside og en porøs overside.

#### 5.7.1 Prøve A

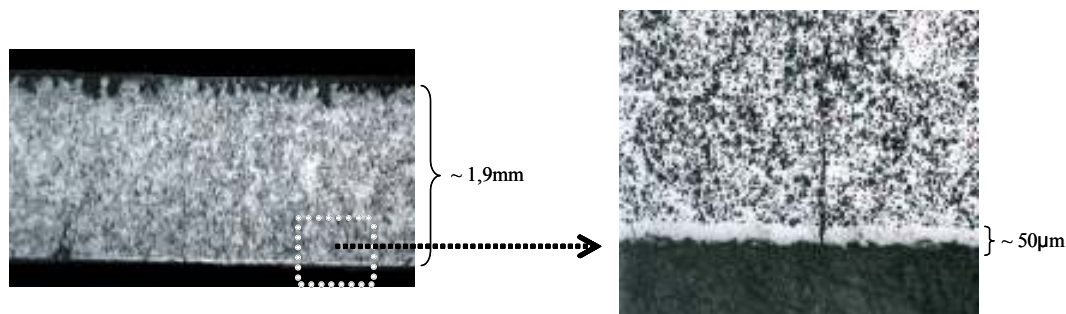
Prøve A hadde en relativ tetthet på ca 70 % etter sintring. Ved varmebehandling ble prøven holdt i en strøm av 100 % fuktig hydrogen ved 1050 °C i 7 dager. Den var ikke forseglet til aluminarøret. Over prøven ble det antatt en temperaturgradient på ca 3 °C, se Kapittel 5.5. På grunn av denne forskjellen i temperatur forekom en resulterende gradient i  $pO_2$ , Kapittel 5.6. Over prøven ble et  $pO_2$ -forhold,  $r_p$ , beregnet til å være 1,11, der  $r_p = pO_2(\text{ytte kammer}) / pO_2(\text{indre kammer})$ . I Kapittel 5.2 er det vist SEM-bilder av prøvens under- og overside, hvor undersiden var relativt tett og oversiden mer porøs.

SEM-bilder av prøvens tverrsnitt er vist i Figur 5.36. Det tette laget ble målt til å ha en tykkelse på 45 – 55  $\mu m$ . Prøvens totale tykkelse var ca 1,9 mm. Prøven var svært porøs fra overflaten og ca 200  $\mu m$  inn i prøven. Gjennomsnittlig porestørrelse midt i prøven var 5 – 15  $\mu m$ .



Figur 5.36: Tverrsnitt, prøve A. Detektor: SSD. Tetthet: ca 70 %. Porestr.: 5 – 15  $\mu m$ . Stripplede bokser indikerer ca område hvor bildene til høyre ble tatt. Venstre: tykkelse  $\approx 1,9$  mm. Høyre, øvre: overside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17}$  atm, tap. Høyre, nedre: underside,  $pO_2 \approx 9,9 \cdot 10^{-18}$  atm, vekst.

Figur 5.37 viser to optiske bilder av tverrsnittet til prøve A. Det tette oksidlaget hadde omtrent lik tykkelse over hele prøven. Som vist i bildet til høyre var det enkelte sprekker i prøvens overflate. I bildet til venstre synes plasten som prøven er støpt i. Denne plasten får porer til å se større ut i et optisk bilde.



Figur 5.37: Optiske bilder, tverrsnitt prøve A. tykkelse på tett lag: 45 - 55  $\mu\text{m}$  Stripplede boks indikerer ca område hvor bildet til høyere ble tatt. Venstre: tykkelse  $\approx 1,9 \text{ mm}$ . Høyre: underside, vekst.

## 5.7.2 Prøve 7

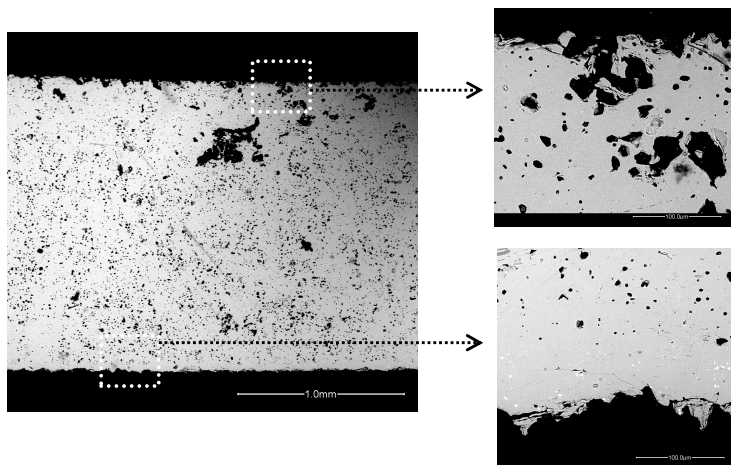
Prøve 7 hadde en relativ tetthet på over 98 % etter sintring. Ved varmebehandling ble prøven holdt i 7 dager ved 1050 °C. Prøven var forseglet til det indre røret. Det indre kammeret inneholdt en strøm av fuktig 70 %  $\text{H}_2$  + 30 % Ar og det ytre kammeret inneholdt en strøm av 100 % fuktig  $\text{H}_2$ . Som beskrevet i Kapittel 4.2.2 var det ingen temperaturgradient over prøven, men et  $\text{pO}_2$ -forhold lik 0,49 (Kapittel 5.6). SEM-bilder av den tette undersiden og porøse oversiden er vist i Kapittel 5.3.

SEM-bilder av prøvens tverrsnitt er vist i Figur 5.38 og 5.39. Det tette laget ble målt til å ha en gjennomsnittlig tykkelse på 60 – 100  $\mu\text{m}$ . Prøvens totale tykkelse var 1,6 – 1,7 mm. Porøsiteten i prøven var ujevnt fordelt. Prøven hadde noen store porer og mange små. Midt i prøven ble gjennomsnittlig porestørrelse målt til å være 5 – 15  $\mu\text{m}$ .

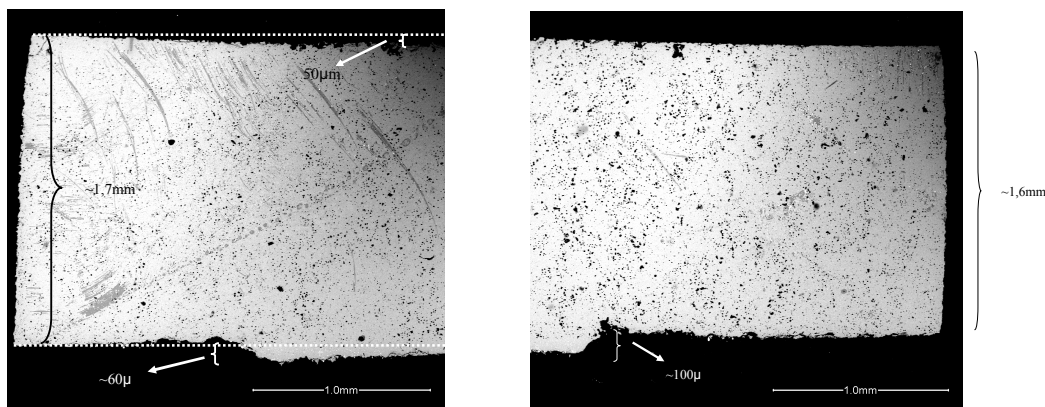
Prøven ble forseglet til det indre røret med en gullring. Gullringens diameter var mindre enn prøvens diameter, slik at prøvens ytre kant på den nedre flaten ikke kom i kontakt med gassen i det indre kammeret. Prøvens ytre kant ble derfor heller ikke utsatt for noen gradient og kunne brukes for å sammenlikne prøven før og etter forsøket. Oppsettet er illustrert i Figur 4.6 i Kapittel 4.2.

Før varmebehandling i hydrogen var prøven plan. SEM-bildet i Figur 5.39 viser hvordan prøven flyttet seg da den sto i en  $\text{pO}_2$ -gradient. Det har foregått en transport fra oversiden til undersiden. SEM-bildene i Figur 5.39 viser en nedsenking og vekst på henholdsvis ca 50 og 60  $\mu\text{m}$ .

Figur 5.39 viser tydelige spor etter gullringen på prøvens underside, og en transporter vekk fra området hvor ringen lå. Det tette laget hadde en høyere kant der prøven var i kontakt med ringen.



Figur 5.38: Tverrsnitt, prøve 7. Detektor: SSD. Tetthet:  $> 98 \%$ . Porestr.:  $5 - 15 \mu\text{m}$ . Stripplede bokser indikerer ca område hvor bildene til høyere ble tatt. Venstre: tykkelse  $\approx 1,6 - 1,7 \text{ mm}$ . Høyre, øvre: overside,  $p\text{O}_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap. Høyre, nedre: underside,  $p\text{O}_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , vekst.



Figur 5.39: Tverrsnitt, prøve 7. Detektor: SSD. Prøvens tykkelse:  $1,6 - 1,7 \text{ mm}$ . Tykkelse på tett lag:  $60 - 100 \mu\text{m}$ . Transportert fra over - til undersiden er illustrert ved horisontale linjer. Tap: ca  $50 \mu\text{m}$ . Vekst: ca  $60 \mu\text{m}$ .

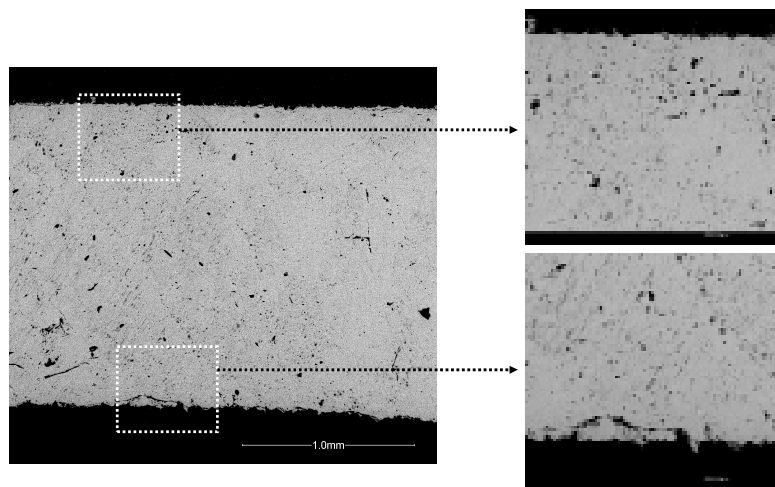
### 5.7.3 Prøve 8

Prøve 8 hadde en relativ tetthet på over  $98 \%$  etter sintring. Ved varmebehandling ble prøven holdt i hydrogen ved  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  i 10 dager. Prøven ble forseglet og kamrene inneholdt tilsvarende strøm av gassblandinger som prøve 7. Gradientene over prøven var lik som for prøve 7. SEM-bilder av den tette undersiden og porøse oversiden er vist i Kapittel 5.2.

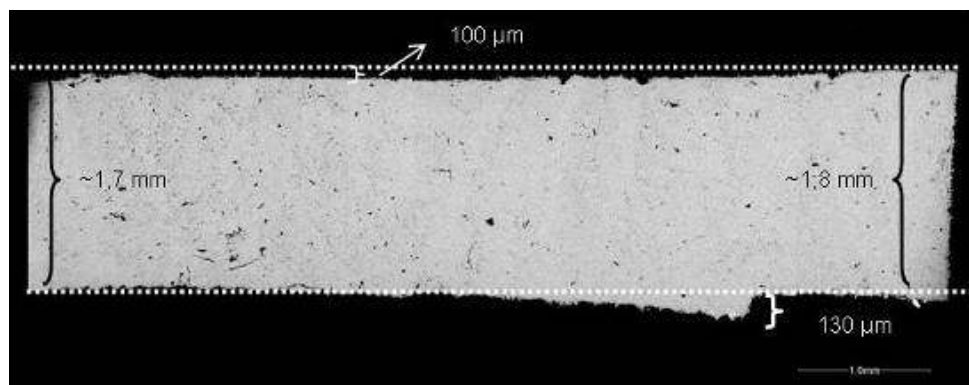
SEM-bilder av tverrsnittet er vist i Figur 5.40 og 5.41. Det tette laget ble målt til å ha en gjennomsnittlig tykkelse på  $100 - 130 \mu\text{m}$ . Prøvens totale tykkelse var  $1,7 - 1,8 \text{ mm}$ . Midt i prøven ble gjennomsnittlig porestørrelse målt til å være  $10 - 50 \mu\text{m}$ .

På lik måte som for prøve 7 ble prøvens ytre kant ikke utsatt for noen gradient og kunne derfor brukes til å sammenlikne prøven før og etter reduksjon. Før reduksjon var prøven

plan. SEM-bildet, Figur 5.41, viser en nedsenkning og vekst på henholdsvis ca 100 og 130  $\mu\text{m}$ . Det tette laget hadde en høyere kant der prøven var i kontakt med gullringen.



Figur 5.40: Tverrsnitt, prøve 8. Detektor: SSD. Tetthet:  $> 98 \%$ . Porestr.:  $10 - 50 \mu\text{m}$ . Stripplede bokser indikerer ca område hvor bildene til høyre ble tatt. Venstre: tykkelse  $\approx 1,7 - 1,8 \text{ mm}$ . Høyre, øvre: overside,  $p\text{O}_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap. Høyre, nedre: underside,  $p\text{O}_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , vekst.



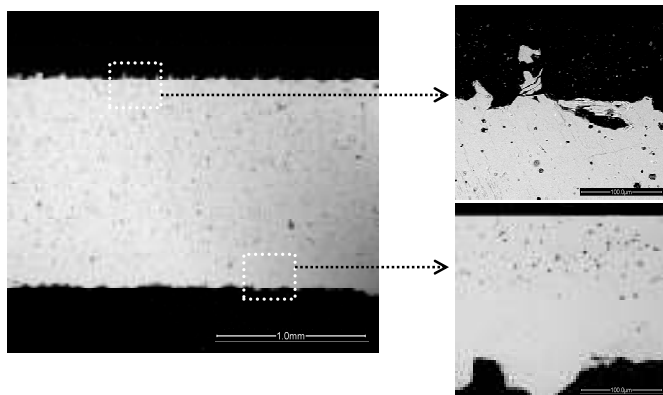
Figur 5.41: Tverrsnitt, prøve 8. Detektor: SSD. Prøvens totale tykkelse:  $1,7 - 1,8 \text{ mm}$ . Tykkelse på tett lag:  $100 - 130 \mu\text{m}$ . Transport fra over - til undersiden er illustrert ved horisontale linjer. Tap: ca  $100 \mu\text{m}$ . Vekst: ca  $130 \mu\text{m}$ .

#### 5.7.4 Prøve 9

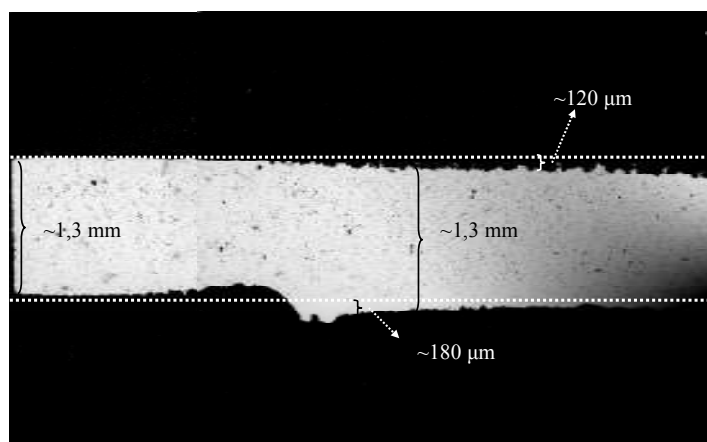
Prøve 9 hadde en relativ tetthet på over  $98 \%$ . Forsøket var tilsvarende som for prøve 7 og 8. Den eneste forskjellen var at prøven ble holdt i hydrogen i 14 dager. I Kapittel 5.2 viste SEM-bilder prøvens tette underside og porøse overside.

SEM-bilder av tverrsnittet er vist i Figur 5.42 – 5.44. Det tette laget ble målt til å ha en gjennomsnittlig tykkelse på  $100 - 180 \mu\text{m}$ . Prøvens totale tykkelse var  $1,2 - 1,3 \text{ mm}$ . Prøven var mer tett enn prøve A, 7 og 8. Midt i prøven ble gjennomsnittlig porestørrelse målt til å være  $1 - 10 \mu\text{m}$ .

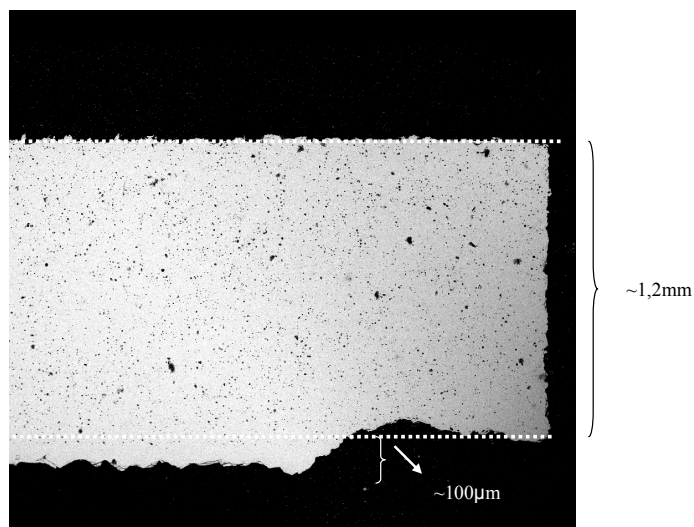
SEM-bildene i Figur 5.43 viser en nedsenking og vekst på henholdsvis ca 120 og 180  $\mu\text{m}$ , og igjen har det tette laget hadde en høyere kant der prøven var i kontakt med gullringen.



Figur 5.42: Tverrsnitt, prøve 9. Detektor: SSD. Tetthet:  $> 98 \%$ . Porestr.:  $1 - 10 \mu\text{m}$ . Stripplede bokser indikerer ca område hvor bildene til høyre ble tatt. Venstre: tykkelse  $\approx 1,2 - 1,3 \text{ mm}$ . Høyre, øvre: overside,  $p\text{O}_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap. Høyre, nedre: underside,  $p\text{O}_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , vekst.



Figur 5.43: Tverrsnitt, prøve 8. Detektor: SSD. Prøvens tykkelse:  $1,2 - 1,3 \text{ mm}$ . Tykkelse på tett lag:  $100 - 180 \mu\text{m}$ . Transport fra over - til undersiden er illustrert ved horisontale linjer. Tap: ca  $120 \mu\text{m}$ . Vekst: ca  $180 \mu\text{m}$ .



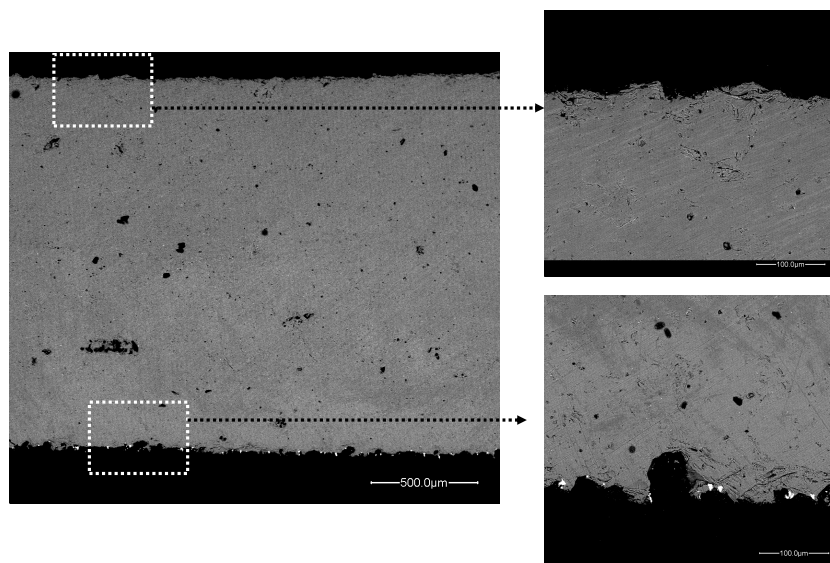
Figur 5.44: Tverrsnitt, prøve 8. Detektor: SSD. Prøvens tykkelse: 1,2 - 1,3 mm. Tykkelse på tett lag: 100 – 180  $\mu\text{m}$ . Transport fra over - til undersiden er illustrert ved horisontale linjer. Tap: ikke synlig. Vekst: ca 100  $\mu\text{m}$ .

### 5.7.5 Prøve 10

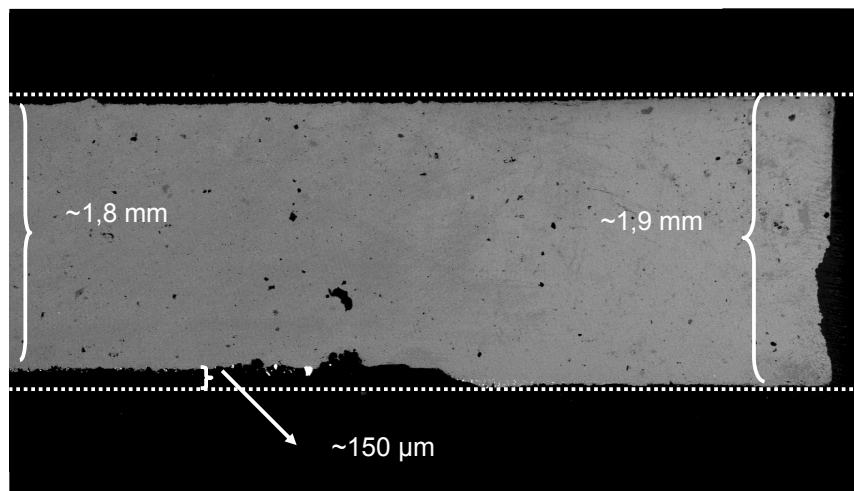
Prøve 10 hadde relativ tetthet på over 98 % etter sintring. Prøven ble varmebehandlet i 14 dager. Forsøket ble gjort på tilsvarende måte som før prøve 7 – 9, men gradienten ble snudd i forhold til tidligere. I Kapittel 5.2 viste SEM-bilder at prøvens overside var mer tett enn prøvens underside.

SEM-bilder av tverrsnittet til prøve 10 er vist i Figur 5.45 og 5.46. Prøvens totale tykkelse var 1,8 – 1,9 mm. Midt i prøven ble gjennomsnittlig porestørrelse målt til å være 10 – 30  $\mu\text{m}$ . Det var igjen stor forskjell i porestørrelse på prøvens under- og overside.

I SEM-bildet av tverrsnittet viser ikke et tett lag på prøvens over- eller underside. Derimot har det foregått en transportert fra undersiden til oversiden. Gullringen som ble brukt til forsegling var plassert til prøvens underside. Dette vises i SEM-bildet. Ettersom en transport har foregått vekk fra gullringen kan det antas at forseglingen ble betydelig dårligere under forsøket.



Figur 5.45: Tverrsnitt, prøve 10. Detektor: SSD. Tetthet:  $> 98\%$ . Porestr.:  $10 - 30\ \mu\text{m}$ . Ingen stor forskjell i porøsitet på under- og overside. Stripplade bokser indikerer ca område hvor bildene til høyre ble tatt. Venstre: tykkelse  $\approx 1,8 - 1,9\ \text{mm}$ . Høyre, øvre: overside,  $p\text{O}_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17}\ \text{atm}$ , vekst. Høyre, nedre: underside,  $p\text{O}_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17}\ \text{atm}$ , tap. Hvite partikler er gull.



Figur 5.46: Tverrsnitt, prøve 10. Detektor: SSD. Prøvens tykkelse:  $1,8 - 1,9\ \text{mm}$ . Transport fra under – til overside er illustrert ved horisontale linjer. Tap: ca  $150\ \mu\text{m}$ .

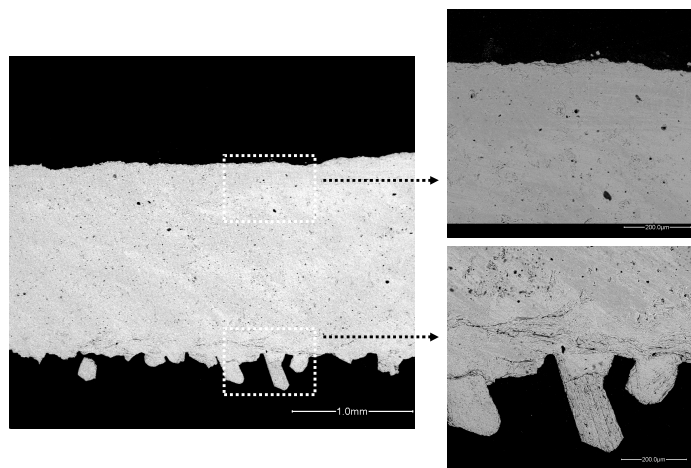
### 5.7.6 Prøve 11

Prøve 11 hadde en relativ tetthet på over  $98\%$  etter sintring. Ved varmebehandling ble prøven holdt i 31 dager ved  $1050\ ^\circ\text{C}$ . Prøven ble forseglet til det indre røret. Det ytre kammeret inneholdt en strøm av fuktig  $90\% \text{H}_2 + 10\% \text{He}$ , og det indre kammeret en strøm av  $100\%$  fuktig Ar. Som beskrevet i Kapittel 4.3 var det ingen temperaturgradient over

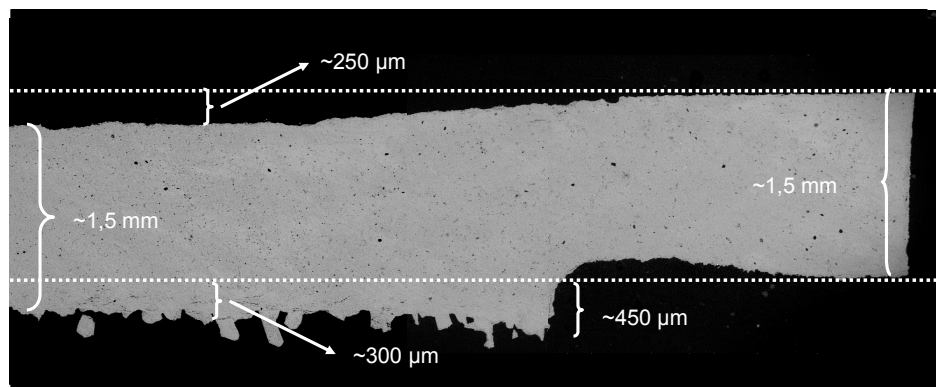
prøven, men et oksygenpartialtrykkforhold lik  $1,30 \cdot 10^{-12}$ . Se Kapittel 5.2 for SEM-bilder av den tette undersiden og porøse oversiden.

SEM-bilder av prøvens tverrsnitt er vist i Figur 5.47 og 5.48. Det tette laget ble målt til å ha en gjennomsnittlig tykkelse på 300 – 450  $\mu\text{m}$ . Prøvens totale tykkelse var ca 1,5 mm. Gjennomsnittlig porestørrelse ble målt til å være 5 – 15  $\mu\text{m}$ .

Prøven ble forseglet til det indre røret med en gullring på lik måte som prøve 7 – 10 og prøvens ytre kant ble brukt for å sammenlikne prøven før og etter forsøket. Før varmebehandlingen var prøven plan. SEM-bildet i Figur 5.48 viser en nedsenking og vekst på henholdsvis ca 250 og 300  $\mu\text{m}$ . Igjen hadde det tette laget en høyere kant der prøven var i kontakt med ringen, og en transport vekk fra gullringen har forekommet.



Figur 5.47: Tverrsnitt, prøve 11. Detektor: SSD. Tetthet: > 98 %. Porestr.: 5 – 15  $\mu\text{m}$ . Stripplede bokser indikerer ca område hvor bildene til høyre ble tatt. Venstre: tykkelse  $\approx 1,5 \text{ mm}$ . Høyre, øvre: overside,  $pO_2 \approx 1,4 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap. Høyre, nedre: underside,  $pO_2 \approx 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ , vekst.



Figur 5.48: Tverrsnitt, prøve 8. Detektor: SSD. Prøvens tykkelse: 1,5 mm. Tykkelse på tett lag: 300 – 450  $\mu\text{m}$ . Transport fra over - til undersiden er illustrert ved horisontale linjer. Tap: ca 250  $\mu\text{m}$ . Vekst: ca 300  $\mu\text{m}$ .



### 5.7.7 Oppsummering

En oppsummering av prøvenes totale tykkelse, tykkelse på det tette laget og gjennomsnittlig porestørrelse er vist i Tabell 5.5.

**Tabell 5.5:** Prøvenes tid i cellen, tetthet, tykkelse, tykkelse på tett lag og porestørrelse.

| Prøve | Tid /<br>dager | Tetthet / % | Prøvens tykkelse<br>/ mm | Tykkelse på tett lag<br>/ $\mu\text{m}$ | Gjennomsnittlig<br>porestørrelse / $\mu\text{m}$ |
|-------|----------------|-------------|--------------------------|---|--|
| A     | 7              | ~70         | 1,9                      | 45 - 55                                 | 5 - 15   |
| 7     | 7              | >98         | 1,6 - 1,7                | 60 - 100                                | 5 - 15   |
| 8     | 10             | >98         | 1,7 - 1,8                | 100 - 130                               | 10 - 50  |
| 9     | 14             | >98         | 1,2 - 1,3                | 100 - 180                               | 1 - 10   |
| 10    | 14             | >98         | 1,8 - 1,9                | -                                       | 10 - 30  |
| 11    | 31             | >98         | 1,5                      | 300 - 450                               | 5 - 15   |

## 5.8 Diffusjon i $\text{TiO}_{2-x}$

Det antas at veksten av det tette oksidlaget er begrenset av diffusjon av fireverdige titaioner gjennom bulk. Dersom diffusjonshastigheten er konstant gjennom hele prøven og uavhengig av tykkelsen på det tettere oksidlaget, vil veksthastigheten bli kalt lineær. Dette skyldes at prøvens effektive tykkelse for diffusjon er tilnærmet konstant, som vist i Kapittel 3.7. Dersom veksthastigheten er begrenset av diffusjon gjennom det voksende oksidlaget, er veksten parabolisk.

I dette kapitlet vil veksthastigheten til det tette oksidlaget bli beregnet, med utgangspunkt i først lineær og deretter parabolisk vekstmekanisme. Oksidtykkelsen mot tid (lineær), og kvadratet av oksidtykkelsen mot tid (parabolisk) blir plottet som funksjon av tid. Veksthastigheten blir beregnet for to tilfeller; ett der det antas at ved tid lik null er oksidtykkelsen lik null, og ett hvor dette ikke antas. Dette vil så bli beregnet selvdifusjonskoeffisienter for fireverdige titanioner, ved et titanpartialtrykk lik 1 atm. Diffusjonskoeffisientene blir så beregnet for ulike  $p_{\text{Ti}}$ . Det tas utgangspunkt i Wagners oksidasjonsteori, beskrevet i Kapittel 2.3.5 og 2.4. Diffusjonskoeffisientene blir beregnet for prøve 7, 8, 9 og 11. Disse prøvene ble satt i  $p_{\text{O}_2}$ -gradienter som beskrevet i Kapittel 5.5. Prøve 1 – 6 og A – E er ikke med, grunnet av usikkerheten i temperaturgradienten (se Kapittel 5.5). Prøvenes tykkelse og tykkelse på det tette voksende oksidlaget etter et gitt antall dager, er vist i tabellen under.

**Tabell 5.6:** Antall vekstdager, samt prøvenes tykkelse og tykkelse på det tette laget etter endt forsøk.

| Prøve | Tid / dager | Prøvens tykkelse / cm | Tykkelse på tett lag / cm |
|-------|-------------|-----------------------|---------------------------|
| 7     | 7           | 0,165                 | 0,008                     |
| 8     | 10          | 0,175                 | 0,011                     |
| 9     | 14          | 0,125                 | 0,014                     |
| 11    | 31          | 0,150                 | 0,038                     |

I Kapittel 2 og i appendiks har likninger for fluks og diffusjonskoeffisienter blitt utledet. I dette kapittelet vil de kun bli beskrevet kort: Raten for vekst av oksidlaget er gitt som

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{c_0} \frac{j_{Ti^{4+}}}{N_A} \quad (5.8)$$

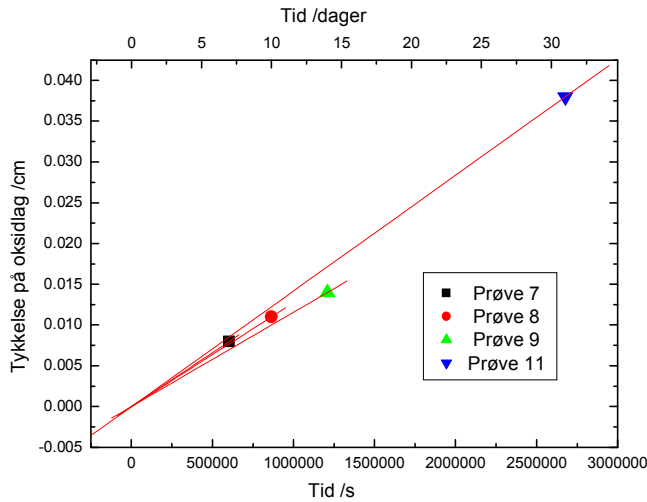
hvor  $x$  er tykkelsen på det tette oksidlaget,  $j_{Ti^{4+}}$  er flukstetthet av titanioner,  $a$  er antall Ti-ioner i  $TiO_2$ , og  $c_0$  er gitt som antall Ti-ioner i  $TiO_2$  per  $cm^3$ .  $N_A$  er Avogadros konstant. Det ble antatt at oksidet var 100 % tett, med en verdi på  $4,26 \text{ gcm}^{-3}$ . Molar masse til  $TiO_2$  er  $79,90 \text{ g mol}^{-1}$  og antall Ti-ioner i  $TiO_2$  per  $cm^3$  er  $c_0 = 0,053 \text{ mol cm}^{-3}$ . Videre er  $a = 1$  og  $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . Disse verdiene vil bli brukt i det følgende for å beregne veksthastigheter og diffusjonskoeffisienter.

### 5.8.1 Lineær vekst

Dersom veksten er begrenset av diffusjon gjennom hele prøven, er veksthastigheten uavhengig av tykkelsen på det voksende oksidlaget. Som vist i Kapittel 5.7 har prøven en konstant effektiv tykkelse for diffusjon. Denne type vekstmekanisme blir derfor kalt lineær. Fluksen vil også være uavhengig av tykkelsen på oksidlaget, og integrasjon av Likning 5.8 gir følgende uttrykk:

$$X = \frac{a}{c_0} \frac{j_{Ti^{4+}}}{N_A} t + C_0 \quad (5.10)$$

der  $C_0$  er en integrasjonskonstant. Tykkelsen på oksidlaget mot tid er gitt i Figur 5.49. Det antas at ved tid null hadde oksidlaget en tykkelse lik null. En lineær regresjonsanalyse ble foretatt for de ulike prøvene.



**Deleted:** Prøve 7 og 8 ble brukt for å finne fluks, ettersom gradienten i oksygenpartialtrykk var lik for disse prøvene.

Figur 5.49: Oksidlagets tykkelse som funksjon av tid. Det ble antatt at oksidlaget hadde en tykkelse lik null ved tid null. Prøve 7, 8 og 9 ble utsatt for lik gradient i  $pO_2$ . Lineære regresjonsanalyser ble foretatt.

Den lineære regresjonsanalysen ga veksthastigheten, og flukstettheten for de enkelte prøvene ble beregnet. Flukstettheten er gitt i Tabell 5.7, sammen med de aktuelle  $pO_2$  ved prøvenes over- (o) og underside(u):

**Tabell 5.7:**  $pO_2$  ved prøvenes over- (o) og underside(u), samt fluks fra de lineære regresjonsanalysene.

| Prøve | $pO_2$ (u) / atm       | $pO_2$ (o) / atm      | $j_{Ti^{4+}} / cm^{-2}s^{-1}$ | $C_0 / cm$ |
|-------|------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------|
| 7     | $2,25 \cdot 10^{-17}$  | $1,10 \cdot 10^{-17}$ | $4,22 \cdot 10^{14}$          | 0          |
| 8     | $2,25 \cdot 10^{-17}$  | $1,10 \cdot 10^{-17}$ | $4,06 \cdot 10^{14}$          | 0          |
| 9     | $2,25 \cdot 10^{-17}$  | $1,10 \cdot 10^{-17}$ | $3,69 \cdot 10^{14}$          | 0          |
| 11    | $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ | $1,36 \cdot 10^{-17}$ | $4,53 \cdot 10^{14}$          | 0          |

En tilsvarende lineær regresjonsanalyse ble foretatt for prøve 7 – 9, hvor det ble antatt at oksidtykkelsen ikke var null ved tid null. Prøve 7 – 9 ble holdt i lik  $pO_2$ -gradient, i ulikt antall dager. Resultatet ble  $j_{Ti^{4+}} = 3,1 \cdot 10^{14} cm^{-2}s^{-1}$  med  $C_0 = 0,0022 \pm 10^{-4} cm$ . Denne modellen sier at oksidlaget ville hatt en tykkelse på ca 22  $\mu m$  ved tid lik null.

For å finne diffusjonskoeffisienten til titanionene må vi bruke likningen utledet i Kapittel 2.4.1:

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{10}{X} [Ti^{4+}] D_{0,Ti^{4+}} (p_{Ti}^{1/5 II} - p_{Ti}^{1/5 I}) \quad (2.52)$$

hvor flukstettheten er gitt som funksjon av forskjell i titanpartialtrykk,  $p_{Ti}$ , over prøven.  $X$  er tykkelsen på prøven.  $D_{0,Ti^{4+}}$  er diffusjonskoeffisienten ved  $p_{Ti} = 1$  atm, og er gitt ved

$$D_{0,Ti^{4+}} = D_{Ti^{4+}} [Ti^{4+}]^{-1} 4^{-4/5} K_{Ti^{4+}}^{1/5} \quad (2.50)$$

$D_{Ti^{4+}}$  er selvdifusjonskoeffisienten til titaninterstitielle,  $K_{Ti^{4+}}$  er likevektskonstanten for titaninterstitielle og  $[Ti^{4+}]$  er konsentrasjon av titanioner i  $TiO_2$ . Tabell 5.8 gir  $D_{0,Ti^{4+}}$ , hvor det antas at oksidtykkelsen,  $x$ , er lik null ved tid lik null. Tabell 5.9 gir  $D_{0,Ti^{4+}}$  hvor det antas at oksidtykkelsen ikke er lik null ved tid lik null.

**Tabell 5.8:**  $D_{0,Ti^{4+}}$  beregnet fra den lineære modellen hvor det antas at oksidtykkelsen,  $x$ , er lik null ved tid lik null.

| Prøve | $D_{0,Ti^{4+}} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ |
|-------|---|
| 7     | $4,1 \cdot 10^{-5}$                         |
| 8     | $4,2 \cdot 10^{-5}$                         |
| 9     | $2,7 \cdot 10^{-5}$                         |
| 11    | $5,0 \cdot 10^{-6}$                         |

**Tabell 5.9:**  $D_{0,Ti^{4+}}$  beregnet fra den lineære modellen, hvor det antas at oksidtykkelsen ikke er lik null ved tid lik null.

| Prøve | $D_{0,Ti^{4+}} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ |
|-------|---|
| 7     | $3,0 \cdot 10^{-5}$                         |
| 8     | $3,2 \cdot 10^{-5}$                         |
| 9     | $2,3 \cdot 10^{-5}$                         |

Ved å bruke

$$D_{Ti^{4+}} = D_{0,Ti^{4+}} \cdot p_{Ti}^{1/5} \quad (5.11)$$

har diffusjonskoeffisienten for  $p_{Ti}$  ved over- (o) og undersiden (u) til prøve 7 – 9 blitt beregnet, vist i Tabell 5.10. Det antas at oksidtykkelsen,  $x$ , er lik null ved tid lik null.

**Tabell 5.10:**  $D_{Ti^{4+}}$  ved prøvens over- (o) og underside(u), beregnet

fra den lineære modellen. Det antas at oksidtykkelsen,  $x$ , er lik null ved tid lik null

| Prøve | $D_{\text{Ti}^{4+}} / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ved $p_{\text{Ti}}(\text{u})$ | $D_{\text{Ti}^{4+}} / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ved $p_{\text{Ti}}(\text{o})$ |
|-------|---|---|
| 7     | $1,4 \cdot 10^{-9}$   | $1,6 \cdot 10^{-9}$   |
| 8     | $1,5 \cdot 10^{-9}$   | $1,7 \cdot 10^{-9}$   |
| 9     | $9,4 \cdot 10^{-10}$  | $1,1 \cdot 10^{-9}$   |

### 5.8.2 Parabolsk vekst

Dersom veksten er begrenset av diffusjon gjennom det tette oksidlaget, er veksthastigheten omvendt proporsjonal med tykkelsen på dette laget. Denne type vekstmekanisme blir kalt parabolsk. Fluksen vil være avhengig av tykkelsen på oksidlaget. Dersom uttrykket for fluks, gitt i Likning 2.52, blir satt inn i uttrykket for veksthastighet, gitt i Likning 5.8, får følgende:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{c_0} \frac{j_{\text{Ti}^{4+}}}{N_A} = -\frac{a}{c_0} \frac{1}{N_A} \frac{10}{4^{4/5}} D_{\text{Ti}^{4+}} K_{\text{Ti}^{4+}}^{1/5} \left( p_{\text{Ti}}^{1/5\text{II}} - p_{\text{Ti}}^{1/5\text{I}} \right) \frac{1}{X} \quad (5.12)$$

Vi setter  $k^*$  til å være

$$k^* = -\frac{a}{c_0} \frac{1}{N_A} \frac{10}{4^{4/5}} D_{\text{Ti}^{4+}} K_{\text{Ti}^{4+}}^{1/5} \left( p_{\text{Ti}}^{1/5\text{II}} - p_{\text{Ti}}^{1/5\text{I}} \right) \quad (5.13)$$

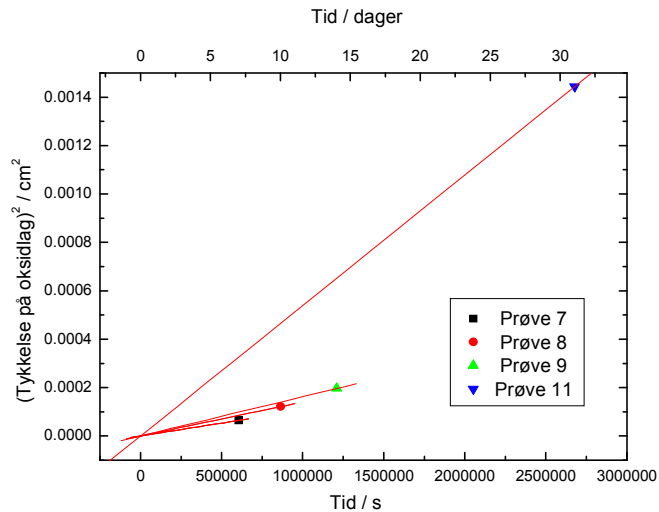
og får en veksthastighet gitt som

$$\frac{dx}{dt} = k^* \frac{1}{X} \quad (5.14)$$

Integralet av Likning 5.14 blir

$$X^2 = 2k^* t + C_0 \quad (5.15)$$

Kvadratet av oksidtykkelsen mot tid er gitt i Figur 5.20. Det ble antatt at ved tid null hadde oksidlaget en tykkelse lik null. En lineær regresjonsanalyse ble foretatt for de ulike prøvene.



Figur 5.50: Grafen viser kvadratet av oksidlagets tykkelse som funksjon av tid, hvor det har blitt foretatt en lineær regresjonsanalyse. Prøvene ble utsatt for lik gradient i  $pO_2$  og ble antatt at oksidlaget hadde en tykkelse lik null ved tid null.

Den lineære regresjonsanalysen ga følgende resultat:

**Tabell 5.11:** Vinkelkoeffisient fra den lineære regresjonsanalysen

| Prøve | $k^* / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ | $C_0 / \text{cm}$ |
|-------|-----------------------------------|-------------------|
| 7     | $5,29 \cdot 10^{-11}$             | 0                 |
| 8     | $7,00 \cdot 10^{-11}$             | 0                 |
| 9     | $8,10 \cdot 10^{-11}$             | 0                 |
| 11    | $2,70 \cdot 10^{-10}$             | 0                 |

En tilsvarende regresjonsanalyse ble fortatt for prøve 7 – 9 hvor det ble antatt at oksidtykkelsen ikke var null ved tid null. Resultatet ble  $k^* = 1,09 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$  med  $C_0 = -6,78 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ . Oksidlaget startet ikke å vokse før etter 3,6 dager i følge denne modellen.

For å finne diffusjonskoeffisienten til titanionene kombineres Likning 5.12 og 2.52. Tabell 5.12 gir  $D_{0, \text{Ti}^{4+}}$ , hvor det antas at oksidtykkelsen,  $x$ , er lik null ved tid lik null. Tabell 5.13 gir  $D_{0, \text{Ti}^{4+}}$  hvor det antas at oksidtykkelsen ikke er lik null ved tid lik null.

**Tabell 5.12:**  $D_{0,Ti^{4+}}$  beregnet fra den parabolske modellen hvor det antas at oksidtykkelsen,  $x$ , er lik null ved tid lik null.

| Prøve | $D_{0,Ti^{4+}} / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ |
|-------|--|
| 7     | $9,9 \cdot 10^{-7}$                        |
| 8     | $1,3 \cdot 10^{-6}$                        |
| 9     | $1,5 \cdot 10^{-6}$                        |
| 11    | $7,1 \cdot 10^{-7}$                        |

**Tabell 5.13:**  $D_{0,Ti^{4+}}$  beregnet fra den parabolske modellen, hvor det antas at oksidtykkelsen ikke er lik null ved tid lik null.

| Prøve | $D_{0,Ti^{4+}} / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ |
|-------|--|
| 7 - 9 | $2,0 \cdot 10^{-6}$                        |

Igjen ble Likning 5.11 brukt for å regne ut diffusjonskoeffisienten ved prøvenes over (o) og underside (u). Dette er vist i Tabell 5.14. Det antas at oksidtykkelsen,  $x$ , er lik null ved tid lik null.

**Tabell 5.14:**  $D_{Ti^{4+}}$  ved prøvens over- (o) og underside(u), beregnet fra den parabolske modellen. Det antas at oksidtykkelsen,  $x$ , er lik null ved tid lik null

| Prøve | $D_{Ti^{4+}} / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ved $p_{Ti}(u)$ | $D_{Ti^{4+}} / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ved $p_{Ti}(o)$ |
|-------|--|--|
| 7     | $3,4 \cdot 10^{-11}$                                     | $4,0 \cdot 10^{-11}$                                     |
| 8     | $4,5 \cdot 10^{-11}$                                     | $5,2 \cdot 10^{-11}$                                     |
| 9     | $5,3 \cdot 10^{-11}$                                     | $2,7 \cdot 10^{-11}$                                     |

## 6. Diskusjon

Motivasjonen for oppgaven var å finne drivkraften bak en observert massetransport. Krystallvekst og porer ble dannet på prøver av  $\text{TiO}_{2-x}$  under reduserende betingelser, hvor det ble antatt av materialet *ikke* ble utsatt for noen gradienter. Drivkraften bak transporten ble funnet. Vekstmekanismer for dannelse av oksidlaget ble undersøkt, og diffusjonskoeffisienter for kationtransporten ble beregnet. Transporten førte til nål- og bladvekst på overflatene, samt dannelse av fasetterte krystaller med veldefinerte flater. I dette kapitlet vil transportmekanismer, hastighetsbegrensninger for vekst og beregnede diffusjonskoeffisienter bli diskutert. Deretter diskuteres nål-, blad- og krystallveksten. Til slutt vil det bli sett på mulighet for å bruke  $\text{TiO}_{2-x}$  som en blandet proton- og elektronledende hydrogenseparasjonsmembran. Dersom metalloksider på formen  $\text{MO}_2$  skal kunne brukes som separasjonsmembraner må kationtransporten være lav. Det vil her bli utledet en likning, som viser hvordan en temperaturgradient kan brukes for å motvirke kationtransport i metalloksider.

### 6.1 Vekstmekanismer for dannelsen av oksidlaget

For å finne drivkraften for den observerte massetransporten, ble det testet hva slags effekt ulike synteseprosedyrer hadde på transporten. En sammenlikning av SEM-bilder fra prøvenes overflater ga følgende konklusjoner: Kornstørrelsen på pulveret ga ingen effekt på massetransporten. Bindemiddel i prøvene, sliping og polering av prøvene samt påført trykk ved kaldpressing hadde heller ingen effekt på massetransporten. Videre innvirket ikke prøvenes retning i målecellen, i forhold til retning ved kaldpressing eller sintring, på transportfenomenet. Prøvene hadde ulike tettheter etter sintring. En økt massetransport kunne ikke observeres ved lavere eller høyere tetthet (Figur 5.2). Forsøket med stavprøven viste til slutt at det var en temperaturgradient over prøven, og at den innvirket på massetransporten.

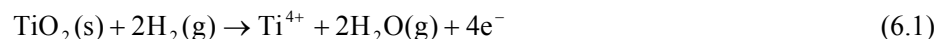
Dersom en partikkel står i en gradient av kjemisk potensial, er flukstettheten til denne partikkelen proporsjonal med gradienten (se Likning 2.33). Prøve 1 – 6 og A – E sto i temperaturgradienter. Disse gradientene førte til  $\text{pO}_2$ - og  $\text{pTi}$ -gradienter, som videre ga gradienter i kjemisk potensial over prøvene, se Kapittel 5.5 og 5.6 og Likning 2.40. Dette førte til transport av titan mot området med lavest metallaktivitet, og transport av oksygen mot området med lavest oksygenaktivitet. Undersiden til prøve 1 – 6 og A – E hadde lavest temperatur og derav lavest titan- og oksygenaktivitet.

Prøve 7 – 11 ble satt i kontrollerte  $\text{pO}_2$ -gradienter, med resulterende motsatte  $\text{pTi}$ -gradienter. Det var ingen temperaturgradient over disse prøvene. Igjen ble ionene transportert mot området med lavest aktivitet, grunnet de kjemiske gradientene over prøvene. Titan og

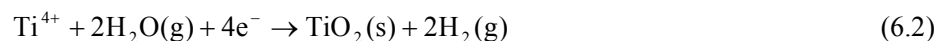


oksygen diffunderte i motsatt retning, og elektronene ble transportert i samme retning som titanionene, for ladningskompensering.

Atmosfæren rundt prøvene (1 – 11 og A – E) besto av 2,5 %  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , samt  $\text{H}_2(\text{g})$  og eventuelt en inert gass. På overflaten med høyest titanaktivitet foregikk følgende:

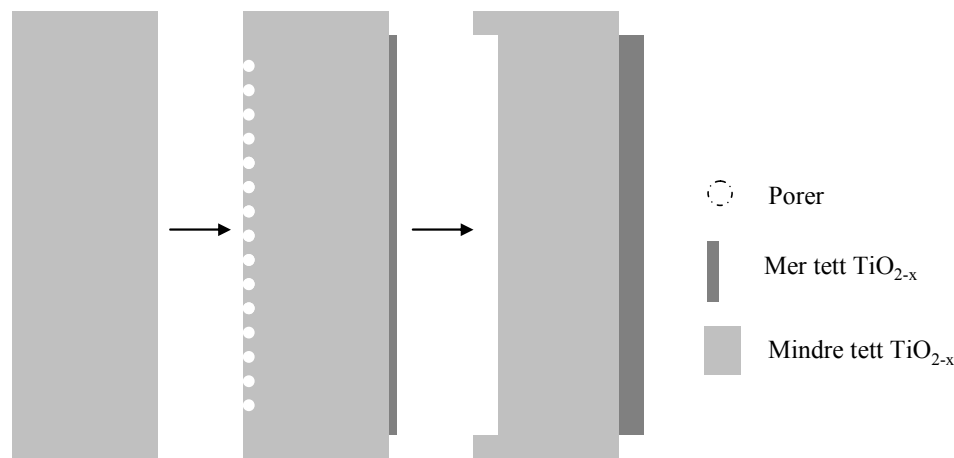


og på siden med lavest titanaktivitet foregikk den omvendte reaksjonen:



Overflatereaksjonene innebærer ladningsoverføring, samt adsorpsjon og desorpsjon av hydrogen og vann. En eller flere av mekanismene på overflatene kan ha vært hastighetsbestemmende for massetransporten. Overflatereaksjonene er avhengig av blant annet partialtrykk, temperatur, mikrostruktur i overflaten, overflateareal osv. De ulike overflatemekanismene vil ikke bli diskutert i denne oppgaven, da hovedfokuset har vært transportmekanismer gjennom bulk.

Titantransporten resulterte i et tett voksende oksidlag på overflaten med lavest titanaktivitet, og poredannelse i området med høyest titanaktivitet. Ettersom transporten av titan foregikk forflyttet hele materialet seg i en retning. SEM-bilder av tverrsnittene viste at det voksende oksidlaget var tettere enn den resterende delen av prøven. Prosessen er illustrert i Figur 6.1.



Figur 6.1: Illustrasjonsom viser hvordan prøven endret seg under massetransporten. Venstre: prøven før varmebehandling. Midten: prøven ved transportens begynnelse. Porer er dannet på prøvens ene overflate, og et oksidlag på prøvens andre overflate. Høyre: massetransporten har forflyttet hele materialet i en retning. Prøvens totale tykkelse er uendret. Det voksende oksidlaget er illustrert med en mørkere farge. Dette laget er observert til å være tettere enn den resterende prøven.

I det følgende vil ulike transportmekanismer bli diskutert:

1. Vekst begrenset av bulkdiffusjon, lineær eller parabolisk
2. Lineær vekst begrenset av overflatereaksjoner
3. Kombinasjon av lineær og parabolisk vekst

Det antas at 1) diffusjonshastigheten til titanioner er konstant gjennom hele prøven og uavhengig av tykkelsen på det tettere oksidlaget, og 2) overflatereaksjonene er raske og i termodynamisk likevekt. Som vist i Kapittel 5.7 og Figur 6.1, forflyttet  $\text{TiO}_{2-x}$  seg på en slik måte at prøvens effektive totale tykkelse for diffusjon til en hver tid var tilnærmet konstant (se Figur 6.1). Veksthastigheten kalles derfor lineær, og er begrenset av selvdifusjon av titan gjennom hele prøven.

Dersom selvdifusjon av titan gjennom det tettere voksende oksidlaget er hastighetsbegrensende, er massetransporten parabolisk. I slike tilfeller antas det at 1) overflatereaksjonene er raske og i termodynamisk likevekt, og 2) transport gjennom prøven frem til det voksende oksidlaget er rask. Årsaken til det sistnevnte kan være blant annet transport i porer, porevegger, korngrenser eller dislokasjoner. En slik parabolisk transport er omvendt proporsjonal med tykkelsen på det voksende oksidlaget.

Dersom en av de mange overflatereaksjonene er trege kan overflatereaksjonen være hastighetsbegrensende for massetransporten. Massetransporten er da lineær og uavhengig av transport gjennom bulk.

En kombinasjon av lineær og parabolisk vekst kan også finne sted. Dette skjer eksempelvis dersom veksten først er overflatebegrenset (lineær) og deretter diffusjonsbegrenset (parabolisk).

Oksidasjon av titan har blitt studert av Kofstad [1-3]. En slik oksidasjonsprosess kan settes i sammenheng med den observerte massetransporten. I begge tilfeller fører diffusjon av titan, samt reaksjon mellom titan og oksygen, til vekst av et oksidlag. Opp mot 900 – 1000 °C har Kofstad funnet en lineær vekstmekanisme, grunnet oppløsning av oksygen i metall [3]. Over disse temperaturene begynner veksthastigheten å synke. Dette mener Kofstad skyldes sintring og kornvekst i det ytre oksidlaget, og til slutt dannelse av en diffusjonsbarriere. Kofstad fant at krystallstørrelsen øker med økende temperatur, og ved ca 1000 °C fant han krystallvekst som ser ut til å være i god overensstemmelse med krystallene fra denne oppgavens massetransport, se Kapittel 6.3 og 3.6.

En tilsvarende vekstmekanisme kan ha vært tilfellet i denne oppgaven. SEM-analyser av prøvene har vist større og tettere krystallvekst ved lengre forsøks tid. Veksten kan først ha vært begrenset av bulkdiffusjon gjennom hele prøven (lineær) eller av overflatereaksjonene

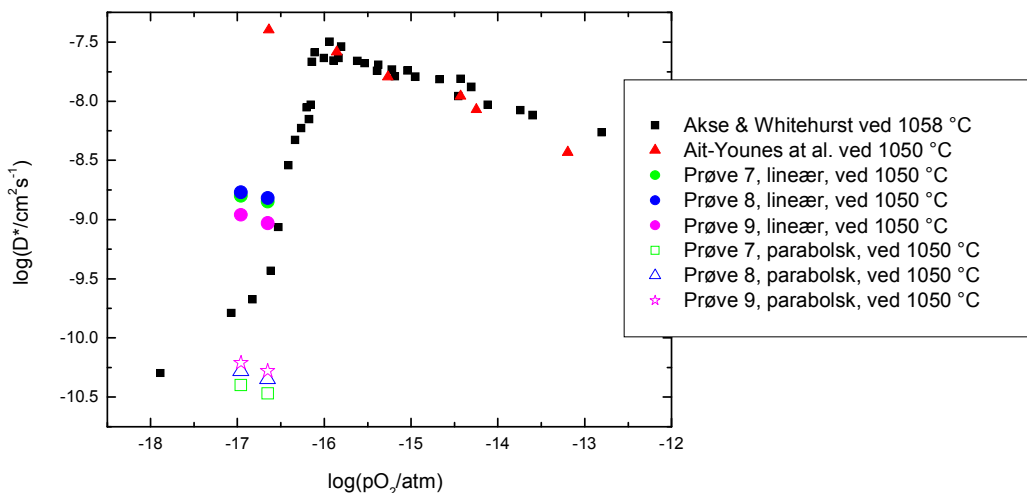
(lineær). Deretter kan veksthastigheten ha begynt å synke og mekanismen nærmet seg parabolisk, ettersom krystallene og det tette oksidlaget vokste. Det har ikke blitt utført forsøk som kan bekrefte eller avkrefte denne teorien.

Dersom veksten var parabolisk ville titanioner diffundert raskt til grenseflaten mellom prøven og det voksende tette oksidlaget. Der ville reaksjonen i Likning 6.1 ha funnet sted. Det virker rimelig å anta at poredannelse også ville foregått ved dette grenseskillet. SEM-analyser av tverrsnittene viser derimot en økt poredannelse ved prøvenes ene overflate. Denne observasjonen gir en indikasjon på at veksten var lineær.

Gradienten i kjemisk potensial gjennom prøve 1 – 6 og A – E var mindre enn i prøve 7 – 11. Videre ble prøve 1 – 6 og A – E målt til å ha en tetthet på 55 – 70 %, mens prøve 7 – 11 ble målt til å være over 98 % tette etter sintring. Det er derfor viktig å være klar over at vekstmekanismene for de ulike prøvene kan ha vært ulike. Temperaturgradientene over prøve 1 – 6 og A – E ble kun anslått fra andre målte gradienter (se Kapittel 5.5). På grunn av denne usikkerheten har ingen beregninger blitt utført for disse prøvene.

### 6.1.1 Sammenlikning av diffusjonskoeffisienter

Prøve 7 – 11 sto i kontrollerte partialtrykkgradienter, men ikke i temperaturgradienter. I Kapittel 5.8 ble veksthastigheten til det tette oksidlaget beregnet ved å plote oksidtykkelsen mot tid (lineær), og kvadratet av oksidtykkelsen mot tid (parabolisk). Diffusjonskoeffisienter ble deretter beregnet ved å bruke Wagners oksidasjonsteori (se Kapittel 2.3.5, 2.4 og 5.6). Det ble antatt at transporten foregikk ved selvdifusjon av titan gjennom bulk, og at det hastighetsbegrensende leddet var diffusjon gjennom hele prøven (lineær) eller gjennom det voksende oksidlaget (parabolisk). Figur 6.2 viser selvdifusjonskoeffisientene for titan ved lineær og parabolisk vekstmekanisme. Verdiene blir sammenliknet med Akse & Whitehurst [4] og Ait –Younes et al. [5] sine resultater.



Figur 6.2: Titan-selvdifusjonskoeffisienter som funksjon av  $pO_2$  ved 1050 °C, beregnet fra den lineære og paraboliske vekstmekanismen. Verdiene blir sammenliknet med studier gjort av Akse & Whitehurst [4] og Ait-Younes et al.[5].

En brå minkning i  $D_{Ti}^*$  ved  $pO_2$  lavere enn ca  $10^{-16}$  atm ble målt av Akse & Whitehurst. Diffusjonskoeffisientene ble bestemt ved å måle hvor raskt titanisotopene ble transportert i enkrySTALLENE. Dersom antall mobile titaninterstitielle defekter minker, blir det målt en lavere diffusjon. Akse & Whitehurst mente at ved lave  $pO_2$  vil titaninterstitielle ordnes til klynger eller isolerte krystallografiske skjærplan. Til slutt dannes krystallografiske skjærfaser som separerer områder av  $TiO_{2-x}$ . Da vil følgelig antall mobile titaninterstitielle defekter minke. Det har blitt satt spørsmålsteget til denne teorien av flere forskningsgrupper, og spesielt av Ait-Younes et al.[5]. Deres resultater er vist i Figur 6.2. Her må man være oppmerksom på at Ait-Younes et al. kun undersøkte én prøve ved  $pO_2$  lavere enn ca  $10^{-16}$  atm.

Blanchin et al. har oppsummert ulike studier av  $TiO_{2-x}$  og laget en graf som viser ikke-støkiometri som funksjon av temperatur [6]. I et avgrenset område sameksisterer skjærplan med rutil, se Figur 3.9. Figur 3.6 viser ikke-støkiometri i  $TiO_{2-x}$  som funksjon  $pO_2$  ved 1000 og 1100 °C [7]. Denne grafen kan brukes til å finne hvilke støkiometriske områder Akse & Whitehurst arbeidet i. Ved 1000 og 1100 °C fant *ikke* Akse & Whitehurst minkende diffusjonskoeffisienter ved lave  $pO_2$ , kun ved 1058 °C. Temperaturene og ikke-støkiometrien fra deres forsøk kan sammenliknes med grafen presentert av Blanchin et al. Dersom denne grafen er korrekt, skulle ikke skjærplan eksistert ved 1058 °C. Det er ikke blitt oppgitt usikkerheter rundt forsøkene Blanchin et al. baserte grafen på. Det er derfor mulig at verdiene er noe ukorrekte og at skjærplanene inntreffer i et noe annet område. Det kan derimot sies med sikkerhet at ved tilstrekkelig høye temperaturer vil ikke skjærplanene bli dannet, og heller ikke ved tilstrekkelig høy støkiometri.

Selvdifusjonskoeffisientene fra denne oppgaven faller betydelig lavere enn verdiene målt av Ait –Younes et al., men passer bra med verdiene fra Akse & Whitehurst. Dette kan tyde på at krystallografiske skjærplan eksisterer i det aktuelle trykk- og temperaturområdet.

De lave diffusjonskoeffisientene kan også skyldes hastighetsbegrensende overflatereaksjoner. Ettersom resultatene er i rimelig overensstemmelse med Akse & Whitehurst sine verdier, virker vekstmekanismene begrenset av bulkdiffusjon, med tilstedeværelsen av krystallografiske skjærplan i bulk, mer sannsynlig. Diffusjonskoeffisientene fra modellen hvor diffusjon gjennom hele prøven (lineær) er hastighetsbegrensende, og ikke diffusjon gjennom oksidlaget, ser ut til å passe best.

### *Usikkerhet og feilkilder i diffusjonskoeffisientene*

Det synes rimelig at ikke-støkiometrien til prøvene lå i området mellom ca  $\text{TiO}_{1,99}$  til  $\text{TiO}_{1,997}$ , se Figur 3.4 og 3.6, Kapittel 3.2.1 [7-9]. Forskjellen i relativ konsentrasjon av titanioner i  $\text{TiO}_2$  og  $\text{TiO}_{1,991}$  er liten, så konsentrasjonen av titanioner i  $\text{TiO}_2$  ble derfor brukt ved beregning av diffusjonskoeffisientene.

Feilkilder til de beregnede diffusjonskoeffisientene kan ha vært følgende:

1. Lekkasje av gass mellom kamrene. En lekkasje på 5 % inn og ut av kamrene vil gi 10 % høyere  $D_{0,\text{Ti}^{4+}}$  for prøve 7. Lekkasjen oversteg aldri 5 % i oppgaven. Unøyaktighet i målte partialtrykk med massespektrometeret, samt unøyaktighet i målt gasstrøm med Massflow-kontrollerne antas å være neglisjerbar i forhold til en slik lekkasje.
2. Målt tykkelse på prøven og det tette oksidlaget. Dersom tykkelsene blir målt til å være 10 % høyere, vil  $D_{0,\text{Ti}^{4+}}$  for prøve 7 være ca 7 % høyere.
3. Temperaturgradient. Dette er den største feilkilden ved beregning av  $D_{0,\text{Ti}^{4+}}$ . Dersom det eksempelvis var en temperaturgradient på 3 °C over prøve 7 (hvor det ikke ble målt en temperaturgradient) ville  $D_{0,\text{Ti}^{4+}}$  endres med ca 30 %.

Ved disse beregningene ble tatt utgangspunkt i den lineære modellen, hvor diffusjon gjennom bulk er hastighetsbestemmende.

## 6.2 Nåler, flak og krystaller på overflaten

Nåler, flak og krystaller vokste på overflatene til rutilprøvene. Nålvæksten ble observert på prøvenes over- og undersider, samt i enkelte porer. Væksten forekom etter varmebehandling i  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , men ikke etter varmebehandling i fuktlig  $\text{Ar}(\text{g})$ , fuktig  $\text{He}(\text{g})$  eller luft. Lengde og bredde på nålene ble målt til henholdsvis ca 1 – 150  $\mu\text{m}$  og 20 – 1000 nm.

Morfologien til nålene varierte fra prøve til prøve, og mellom ulike områder på en overflate. Diffraksjon av nålene med TEM viste at nålene var enkrystaller og EDS-analysen bestemte at de besto av titan og oksygen. Nålenes diffraksjonsmønstre ble sammenliknet med 12 ulike  $\text{Ti}_a\text{O}_b$ -strukturer, uten at nålenes struktur ble gjenkjent. Rutilstrukturen kunne med sikkerhet utelukkes.

Flakveksten forekom kun på prøve 7 – 11, og ble observert på over- og undersidene. På samme måte som nålene, ble flakene kun observert etter varmebehandling i  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

Krystallene vokste på overflatene med lavest titanaktivitet. Røntgen- og EBSD-analyser av overflatene bekreftet at krystallene hadde rutilstruktur (se Kapittel 4.4). Krystallene så ikke ut til å ha noen foretrukket orientering. Det finnes flere eksempler på rutilkrystaller funnet i naturen, se appendiks og [10]. Ved å sammenlikne disse med noen utvalgte krystaller fra denne oppgaven (Figur 5.20), kan det synes sannsynlig at enkelte krystaller vokste langs c-retningen, andre ikke. Millot har antydnet at det direkte interstitielle hoppet, som foretrekker diffusjon langs c-aksen, ikke er gjeldende for diffusjon av titan i  $\text{TiO}_{2-x}$ , grunnet en høyere titandiffusjonskoeffisient vinkelrett på c-aksen [11]. Kofstad har studert høytemperatur oksidasjon av titan [1-3]. Krystallene ble også der observert til å ha liten tendens til vekst i bestemte retninger. Dette er i overensstemmelse med de observerte vekstreningene fra massetransporten, se Kapittel 5.2. Videre observerte Kofstad også albuettvillinger, som i denne oppgaven. For videre studie av krystallene kan en mer omfattende EBSD-analyse utføres. Her kan også høytemperatur mikroskopering være et alternativ. Krystallene vist i Kapittel 5.3 bør også undersøkes ytterligere, da deres faseterte veldefinerte flater er svært interessante.

SEM-analysen viste at økt gradient over prøven og økt forsøksstid førte til økt krystallvekst. Økt krystallvekst førte igjen til færre nåler og flak. Også på den siden av prøven hvor det var dannet porer førte en høyere gradient og økt forsøksstid til færre nåler og flak. Disse observasjonene kan tyde på at nålene og bladene var tallrike ved et tidligere stadium av massetransporten, men at økt massetransport undertrykte nålveksten. I følge Kofstad har nålvekst ofte forekommet ved oksidasjon av metaller, men nålene har aldri vist seg å påvirke oksidveksten [3].

### ***Nålvekstmekanismer***

Ulike nålvekstmekanismer er beskrevet i Kapittel 3.8. Skrudislokasjonsmekanismen, VLS-mekanismen (Vapor-Liquid-Solid) og rekrystallasjonsmekanismen kan utelukkes grunnet nålenes form, lengde eller operasjonsbetingelser, se [12, 13]. HCl-mekanismen er basert på vekst av nåler grunnet tilstedeværelse av klor, se Kapittel 3.8. Veksten er beskrevet av Smeggil & Bornstein [14], som hevdet at så lite som 10 ppm NaCl har ført til nålvekst av  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tilstedeværelse av klor kan også være årsaken til vekst av nåler i dette tilfettet, dersom deres påstander stemmer. Klor kan stamme fra eksperimentelt utstyr eller fingeravtrykk, og det stabile  $\text{TiCl}_4(\text{g})$  – molekylet kan dannes. Det må også nevnes at nålene kun forkom i hydrogenatmosfærer, hvor  $\text{TiCl}_4(\text{g})$ -molekylet er mest stabilt. Se Appendiks,

Figur A.20. Pfefferkorn har foreslått en annen vekstmekanisme, basert på overflatediffusjon [12, 15]. Når titan diffunderer til overflaten, reagerer det med oksygen og diffunderer til tuppen av nålene. Han baserte denne teorien på egne studier, hvor oksidasjon av flere metaller førte til dannelse av nåler og flak. Denne mekanismen kan være en mulig årsak til nålveksten.

HCl-mekanismen og Pfefferkorns teori synes å være sannsynlige vekstmekanismer, men begge er utilstrekkelige på enkelte områder. I denne oppgaven ble til sammen 24 prøver satt i ulike gradienter (alle er ikke rapportert, grunnet diverse årsaker som gjør dem mindre relevante). Forskjellige ovner, måleceller, aluminaplater samt annet eksperimentelt utstyr ble tatt i bruk. Ved enkelte av forsøkene ble hansker benyttet under hele prosessen. To ulike syntesepulver ble også brukt. Det virker lite sannsynlig at den mengde klor som må til for å generere vekst av nåler var til stede under alle de 24 forsøkene. Videre er det lite sannsynlig at denne type vekst fører til bladliknende krystaller.

I denne oppgaven ble prøvene satt i trykkgradienter som førte til diffusjon av titan. Pfefferkorns teori er en god forklaring på både blad- og nålveksten på overflaten med lavest titanaktivitet. På en nål undersøkt i TEM, ble det observert et amorft lag rundt nålen. Den indre delen av nålen var en enkrystall, se Figur 5.31. Dette indikerer at veksten har skjedd ved overflatediffusjon. Teorien forklarer derimot ikke nålveksten i området med høyest titanaktivitet. Titan diffunderte vekk fra dette området, men store mengder nåler og flak ble likevel dannet der.

Ingen av vekstmekanismene funnet i litteraturen virker sannsynlige i forhold til observasjoner fra denne oppgaven. De to overnevnte ser ut til å passe best. Det kan ikke utelukkes at flere vekstmekanismer er til stede samtidig, og det er videre mulig at vekstmekanismen ikke har blitt beskrevet i litteraturen tidligere

Før nye teorier presenteres, bør flere parametere testes. Det bør avgjøres hvordan nålenes tykkelse og lengde avhenger av tid, temperatur og ulike atmosfærer. Det bør også undersøkes om nål- og bladveksten forekommer dersom prøven ikke er satt i en gradient. For å finne nålenes sammensetning er videre arbeid med TEM nødvendig. Høytemperatur SEM kan også nevnes som et alternativ for å undersøke vekstmekanismer.

## 6.3 $\text{TiO}_2$ som en hydrogengasseparasjonsmembran

$\text{TiO}_{2-x}$  kan være aktuell som en blandet proton- og elektronledende hydrogenpermeabel membran. I det følgende vil hydrogenfluks gjennom  $\text{TiO}_{2-x}$  bli beregnet fra protonledningsevnen målt av Thurmman-Nielsen & Norby [16]. Denne fluksen blir deretter sammenliknet med Tm-dopet  $\text{SrCeO}_3$ . Dersom  $\text{TiO}_{2-x}$  skal kunne brukes som en slik membran, må kationtransporten være lav. En formel som kan brukes for å motvirke en kationtransport, vil derfor bli presentert. Til slutt diskuteres videre arbeid med  $\text{TiO}_{2-x}$ .

## Hydrogenseparasjon

Thurmann-Nielsen & Norby har målt protonisk ledningsevne i redusert rutil, se Kapittel 3.4.5 og [16]. Ved  $p_{H_2O} = 0,02$  atm fant de ca  $\sigma_{H^+} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  ved 900 °C. Fluks av hydrogen kan beregnes fra følgende likning [17]:

$$j_{H^+} = \frac{-RT\sigma_{H^+,0}}{F^2 L} \left[ (p_{H_2(g)})^{1/2} - (p_{H_2(g)})^I \right] \quad (6.3)$$

hvor det et antas at  $t_{e^-} \approx 1$  og at protoner er minoritetsdefekter. Dersom protonledningsevnen er uavhengig av  $p_{H_2}$  og  $p_{O_2}$ , og membranen står i en  $p_{H_2}$ -gradient på 10 atm blir hydrogenfluksen,  $j_{H^+}$ , over en membran på 1  $\mu\text{m}$  lik  $1 \cdot 10^{-8} \text{ molcm}^{-2}\text{s}$  ved 900 °C. Cheng et al. har til sammenlikning målt en tilsvarende fluks gjennom en Tm-dopet  $\text{SrCeO}_3$ -membran ved 900 °C, i en  $p_{H_2}$ -gradient på 0,02 atm og en membrantykkelse på 0,20 mm [18]. Ved 900 °C, i en  $p_{H_2}$ -gradient på 0,2 atm og en membrantykkelse mellom 0,08 til 0,15 mm er fluksen i  $\text{TiO}_{2-x}$  ca tre dekaner lavere enn fluksen i Tm-dopet  $\text{SrCeO}_3$ . Under disse betingelsene vil ikke  $\text{TiO}_{2-x}$  fungere spesielt godt som en hydrogenpermeabel membran, sammenliknet med Tm-dopet  $\text{SrCeO}_3$ . Tm-dopet  $\text{SrCeO}_3$  regnes for å være en av de beste hydrogenseparasjonsmembranene.

## Bruk av temperaturgradient for å motvirke $p_{O_2}$ -gradient

En god hydrogenpermeabel membran må ha høy elektronisk og protonisk ledningsevne. I tillegg er det viktig at kationene er stabile under reduserende betingelser ved høy temperatur. Transport av kationer kan føre til segregering (demixing), dekomponering og forflytning av membraner, det vil si prosesser som nedsetter levetiden. I denne oppgaven har det blitt vist at en temperaturgradient over et metalloksid fører til en gradient i metallpartialtrykk, pM. Denne gradienten er motsatt av pM-gradienten som oppstår dersom metalloksidet blir satt i en  $p_{O_2}$ -gradient. En slik temperaturgradient kan derfor brukes til å kontrollere transport av metallet. Dette blir vist i det følgende:

For et metalloksid på formen  $\text{MO}_2$  kan følgende likninger brukes for å regne ut oksygenpartialtrykk,  $p_{O_2}$  og metallpartialtrykk, pM:



og



Hvor likevektskonstantene er gitt som



$$K' = \frac{aMO_2 \cdot (pH_2)^2}{pM \cdot (pH_2O)^2} \quad (6.6)$$

$$K'' = \frac{aMO_2}{pM \cdot pO_2} \quad (6.7)$$

Ved å sette pM ved membranens ene side (I) lik pM ved membranens andre side (II), fås

$$\frac{K'_{II}}{K'_I} = \frac{(pH_{2,I})^2 \cdot (pH_{2O,II})^2}{(pH_{2,II})^2 \cdot (pH_{2O,I})^2} \quad (6.8)$$

og

$$\frac{K''_{II}}{K''_I} = \frac{(pO_{2,I})^2}{(pO_{2,II})^2} \quad (6.9)$$

Likevektskonstanten er gitt som

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \quad (6.10)$$

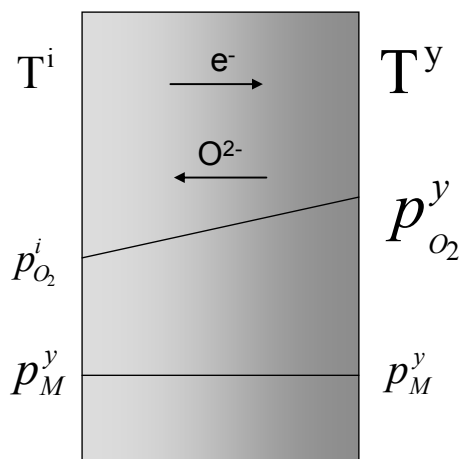
hvor  $\Delta S^0$  er endring i entropi og  $\Delta H^0$  er endring i entalpi. Det antas at  $\Delta S^0$  og  $\Delta H^0$  er konstante i de aktuelle temperaturintervallene. Ved å kombinere Liking 6.7 og 6.8, med uttrykket for likevektskonstanten, fås følgende uttrykk

$$\frac{R}{\Delta H''} \cdot \ln \frac{(pO_{2,I})}{(pO_{2,II})} = \frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \quad (6.11)$$

og

$$\frac{R}{\Delta H'} \cdot \ln \left( \left( \frac{pH_2}{pH_2O} \right)_I \left( \frac{pH_2O}{pH_2} \right)_{II} \right) = \frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \quad (6.12)$$

Disse likningene kan brukes til å kontrollere transport av metall i metalloksider. Mekanismen er illustrert i Figur 6.3:



Figur 6.3: Viser gradient i  $p_{O_2}$  og temperatur oven en membran, hvor gradienten i  $p_M$  er fraværende. Pilene viser hvilke retning ionene og elektronene transporteres.

Prøve 7, 8 og 9 ble varmebehandlet ved 1050 °C i et oksygenpartialtrykkforhold på 0,49 ( $p_{O_{2,II}}/p_{O_{2,I}}$ ). For å motvirke diffusjon av titanioner, måtte disse prøvene stått i en temperaturgradient på ca 7 °C (Entalpier fra [19, 20]).

Anta at et metalloksid på formen  $MO_2$  ble brukt for å separere hydrogen fra reformert syntesegass. Tabell 6.1 viser hvilke temperaturgradienter som ville motvirket diffusjon av kationer ved 500 °C. To ulike eksempler er vist. Temperaturgradienten varierer lite for de forskjellige metalloksidene. I appendiks er tilsvarende tabell for 1000 °C vist.

**Tabell 6.1:** Oversikt over hvilke temperaturgradient som er nødvendig for å motvirke kationtransport, ved ulike atmosfærer og temperaturer. Temperatur: 500 °C. Entalpier fra [19, 20].

| $MO_2$  | Side I    |            | Side II   |            | Gradient / °C |
|---------|-----------|------------|-----------|------------|---------------|
|         | $p_{H_2}$ | $p_{H_2O}$ | $p_{H_2}$ | $p_{H_2O}$ |               |
| $TiO_2$ | 10 atm    | 10 atm     | 1 atm     | 2 atm      | 8             |
| $CeO_2$ | 10 atm    | 10 atm     | 1 atm     | 2 atm      | 7             |
| $ZrO_2$ | 10 atm    | 10 atm     | 1 atm     | 2 atm      | 6             |
| $SiO_2$ | 10 atm    | 10 atm     | 1 atm     | 2 atm      | 8             |
| $TiO_2$ | 10 atm    | 10 atm     | 1 atm     | 100 ppm    | 88            |
| $CeO_2$ | 10 atm    | 10 atm     | 1 atm     | 100 ppm    | 80            |
| $ZrO_2$ | 10 atm    | 10 atm     | 1 atm     | 100 ppm    | 68            |
| $SiO_2$ | 10 atm    | 10 atm     | 1 atm     | 100 ppm    | 92            |

### Videre arbeid

Fluks gjennom en membran er omvendt proporsjonal med tykkelsen på membranen. Det er derfor ønskelig å ha så tynne membraner som mulig, så lenge overflatereaksjonene ikke blir hastighetsbestemmende. En metode er å legge tynne filmer på porøse bærere. Denne oppgaven har vist muligheten for et annet alternativ. Tynne membraner kan lages ved

kontrollert kationtransport. I oppgaven har forsøk ført til vekst av relativt tette membraner på porøse prøver. Denne veksten kan kontrolleres med  $pO_2$ - og temperaturgradienter.

I oppgaven ble det forsøkt å måle hydrogenpermeabilitet gjennom en tett (>98 %) prøve. Prøve 11 ble plassert i en  $pO_2$ -gradient og fluks av hydrogen ble forsøkt målt med et massespektrometer. Forseglingen viste seg å ikke være god nok. Lekkasjen ble målt over et tidsintervall på 31 dager, for å se hvorvidt forseglingen ble bedre ettersom det tette oksidlaget vokste rundt gullringen. Dette var ikke tilfellet, og SEM-bilder ga en indikasjon på at hulrom ble dannet mellom større krystaller og gullringen.

I fremtiden kan det være interessant å måle hydrogenfluks gjennom en prøve, satt i en temperaturgradient som motvirker kationtransporten. Videre kan en *porøs* prøve settes i en  $pO_2$ -gradient som fører til vekst av et *tett* oksidlag. Denne veksten kan så stoppes ved en ønskelig tykkelse. Dersom prøven har en mindre tykkelse, kan det tenkes at krystallveksten ikke blir så stor at hulrom dannes, og forseglingen blir tett. Hydrogenfluks bør så måles, og sammenliknes med fluks målt på en ”vanlig” prøve hvor det ikke har vokst et tett oksidlag.

Det er altså ønskelig at massetransporten fører til fortetning av porer og vekst av et plant og tett oksidlag på prøvens ene sideflate. SEM-bilder fra Kapittel 5.2, 5.3 og 5.7 indikerer at oksidlaget vokser fra tupper og kanter, i stede for å tette igjen porer og groper. En kontroll av veksten er derfor ønskelig. Et forslag kan være å behandle prøven ved høyere temperaturer, etter endt massetransport, for å redusere overflatearealet. Da er det viktig at den resterende prøven er tilstrekkelig porøs, slik at ikke porene gjennom hele prøven sintrer.

For å kunne fastslå med sikkerhet hvilke vekstmekanismer som dominerer må massetransporten bli målt over et større tidsintervall og ved flere temperaturer. Forsøk bør også utføres ved lavere og høyere  $pO_2$ . Dersom Akse & Whitehurst har rett, og krystallografiske skjærplan forekommer ved de gitte betingelsene, kan høyere diffusjonskoeffisienter forekomme i området hvor disse planene er fraværende. Vekstmekanismer bør også undersøkes i dette området.

## 7. Konklusjon

Drivkraften for oppgaven var å finne årsaken til en observert massetransport i  $\text{TiO}_{2-x}$  under reduserende betingelser. Effekten av ulike synteseprosedyrer ble testet, hvorav ingen viste seg å påvirke massetransporten. Transporten fant sted på grunn av en temperaturgradient over prøvene. Temperaturgradienten førte til en resulterende kjemiske gradienter som genererte transport av titanioner. Titanionene reagerte med vann og dannet et tett oksidlag på prøvenes ene sideflate.

Veksten kan ha vært hastighetsbegrenset av bulkdiffusjon gjennom hele prøven (lineær) eller bulkdiffusjon gjennom det tette oksidlaget (parabolsk). Prøvens effektive totale tykkelse for diffusjon var til en hver tid tilnærmet konstant. En vekstmekanismen der det hastighetsbegrensende leddet er diffusjon gjennom prøven, er derfor lineær. En vekstmekanisme der det hastighetsbegrensende leddet er diffusjon gjennom det tette oksidlaget, er parabolsk og omvendt proporsjonal med tykkelsen på det voksende oksidlaget. Poredannelsen fant sted ved prøvens ene sideflate, ikke ved grenseskillet mellom det tette oksidlaget og prøven. Dette indikerte en vekst begrenset av bulkdiffusjon gjennom hele prøven, dersom det antas at overflatereaksjonene var raske og i termodynamisk likevekt.

Det ble utledet en likning for fluks av titanioner gjennom  $\text{TiO}_2$  (2.52), og en likning for oksidlagets veksthastighet som funksjon av fluks eller diffusjonskoeffisienten (5.8 og 5.12). Diffusjonskoeffisienter for transport av fireverdige titanioner ble beregnet. Gjennomsnittlig  $D_{\text{O},\text{Ti}^{4+}}$  ved 1 atm pTi og 1050 °C ble beregnet til å være  $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  dersom diffusjon gjennom hele prøven var hastighetsbegrensende, og  $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  dersom diffusjon gjennom det tette oksidlaget var hastighetsbegrensende. Diffusjonskoeffisientene ble sammenliknet med litteratur. I følge Akse & Whitehurst dannes krystallografiske skjærplan ved de gitte betingelsene [4]. De beregnede diffusjonskoeffisientene er i rimelig overensstemmelse med Akse & Whitehurst sine verdier. Dette indikerer at skjærplan kan ha blitt dannet. Vekstmekanismen begrenset av diffusjon gjennom hele prøven passet best med Akse & Whitehurst sine verdier.

Nåler, flak og krystaller, alle med varierende morfologi, vokste på overflatene til rutilprøvene. Nålenes lengde og bredde var henholdsvis ca 1 – 150  $\mu\text{m}$  og 20 – 1000 nm. De var enkrystaller, men ikke av rutil. Diffraksjon av nålene bestemte at nålene hadde en struktur av titan og oksygen med to vinkler på 90 ° og en vinkel på 120 °. Nålveksten kan ha funnet sted grunnet dannelsen av det stabile  $\text{TiCl}_4(\text{g})$  – molekylet eller ved en mekanisme basert på overflatediffusjon [14, 15]. Flakene var opp til 10 x 10  $\mu\text{m}^2$  i areal, mens de mest fasetterte krystallene var opp til 250  $\mu\text{m}$  i diameter. Krystallene var av rutil. De så ikke ut til å ha noen foretrukket orientering eller vekstretning, noe som passer bra med litteraturen [3, 21].

En god hydrogenpermeabel membran må ha høy hydrogenfluks i tillegg til stabile kationer under reduserende betingelser og ved høye temperaturer. Hydrogenfluks i  $\text{TiO}_2$  ble beregnet fra protonledningsevne målt av Thurmman-Nielsen & Norby [16]. Fluksen ble omtrent tre dekader lavere enn Tm-dopet  $\text{SrCeO}_3$ . Oppgaven viser hvordan en temperaturgradient kan brukes til å motvirke effekten av en  $p\text{O}_2$ -gradient. Kationtransport i metalloksider på formen  $\text{MO}_2$  kan kontrolleres med følgende formel:

$$\frac{R}{\Delta H''} \cdot \ln \frac{(p\text{O}_{2,I})}{(p\text{O}_{2,II})} = \frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \quad (6.12)$$

Flere forsøk bør utføres der veksten av oksidlaget kontrolleres med en temperaturgradient. Et tett oksidlag kan vokse kontrollert på en porøs membran og stoppes ved en ønskelig tykkelse. Deretter kan hydrogenfluks måles under kontrollert kationtransport.

## Referanseliste

1. Cheng, S., V.K. Gupta, og J.Y.S. Lin, *Synthesis and hydrogen permeation properties of asymmetric proton-conducting ceramic membranes*. Solid State Ionics, 2005. **176**(35-36): p. 2653.
2. Thurmman-Nielsen, A. og T. Norby, *Proton defects and proton conductivity in TiO<sub>2</sub>*, Abstract i: *VIIIth international conference on Solid State Proton Conductors*. 1996.
3. Johnson, O.W., S.H. Paek, og J.W. DeFord, *Diffusion of hydrogen and deuterium in titanium dioxide. Suppression of internal fields by isotope exchange*. Journal of Applied Physics, 1975. **46**(3): p. 1026.
4. Kröger, F.A. og H.J. Vink, *Solid state physics*. 1956, New York: Academic Press. p. 307.
5. Kofstad, P. og T. Norby, *Defects and Transport in Crystalline Solids, Kompendium (KJM5120)*. 2004: Oslo.
6. Kofstad, P., *High-temperature oxidation of metals*. 1966, New York: John Wiley & Sons. 325.
7. Bergeron, C.G. og S.H. Risbud, *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*. 1 ed. 1984, Urbana, Illinois: The American Ceramic Society. p. 158.
8. Levin, E.M., C.R. Robbins, og H.F. McMurdie, *Phase diagrams for ceramists*. 2 ed, ed. M.K. Reser. Vol. 2. 1969, Columbus, Ohio: The American Ceramic Society. 4149.
9. Mo, S.-D. og W.Y. Ching, *Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite*. Physical Review B: Condensed Matter, 1995. **51**(19): p. 13023.
10. West, R., *Solid State Chemistry and it's applications*. 1 ed. 1984: John Wiley & Sons Ltd. p. 734.
11. Jak, M., *An atomic scale view of a model catalyst: Pd-nanoparticles on TiO<sub>2</sub> i FOM-Institute for Atomic and Molecular Physics*. 2000, Leiden University. s. 143.
12. Smyth, J.R., *Mineral Structure Data*. 1997, National Science Foundation.
13. Millot, F., et al., *High temperature nonstoichiometric rutile TiO<sub>2-x</sub>*. Prog. Solid St. Chem., 1987. **17**: p. 263.
14. Dirstine, R.T. og C.J. Rosa, Z. Metallkde, 1979. **70**: p. 322.
15. Førland, K., *The Defect Structure of Rutile*. Acta Chem. Scand., 1964. **18**(5): p. 1267.
16. Kofstad, P., *Thermogravimetric studies of the defect structure of rutile (TiO<sub>2</sub>)*. J. Phys. Chem. Solids, 1962. **23**: p. 1579.
17. Marucco, J.F., et al., *Thermodynamic properties of titanium dioxide, niobium dioxide and their solid solutions at high temperature*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1985. **46**(6): p. 709.
18. Marucco, J.F., J. Gautron, og P. Lemasson, *Thermogravimetric and electrical study of nonstoichiometric titanium dioxide TiO<sub>2-x</sub> between 800 and 1100 DegC*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1981. **42**(5): p. 363.

19. Kofstad, P., *Note on the defect structure of rutile (TiO<sub>2</sub>)*. Journal of the Less-Common Metals, 1967. **13**(6): p. 635.
20. Kofstad, P., *Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides*. 1972, New York: John Wiley & Sons.
21. Moser, J.B., R.N. Blumenthal, og D.H. Whitmore, *Thermodynamic study of nonstoichiometric rutile (TiO<sub>2-x</sub>)*. Journal of the American Ceramic Society, 1965. **48**(7): p. 384.
22. Atlas, L.M. og G.J. Schlehman, *Katharometric and resistivity studies of PuO<sub>2-x</sub> equilibria*. U.S. At. Energy Comm., 1965. **ANL-6960**: p. 25 pp.
23. Alcock, C.B., S. Zador, og B.C.H. Steele, *Thermodynamic Study of Dilute Solutions of Defects in the Rutile Structure TiO<sub>2-x</sub>, NbO<sub>2-x</sub> and Ti<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>*. Proc. Brit. Ceram. Soc., 1967. **8**: p. 231.
24. Blumenthal, R.N., et al., *Electrical conductivity of nonstoichiometric rutile single crystals from 1000 to 1500 Deg.* Physics and Chemistry of Solids, 1966. **27**(4): p. 643.
25. Tannhauser, D.S., *Experimental evidence from conductivity measurements for interstitial titanium in reduced TiO<sub>2</sub>*. Solid State Communications, 1963. **1**(7): p. 223.
26. Baumard, J.F. og E. Tani, *Thermoelectric power in reduced pure and niobium-doped TiO<sub>2</sub> rutile at high temperature*. Physica Status Solidi A: Applied Research, 1977. **39**(2): p. 373.
27. Anderson, J.S., *Shear structures and non-stoichiometry*. Surface and Defect Properties of Solids, 1972. **1**: p. 1.
28. Blanchin, M.G., et al., *Transmission electron microscope observations of slightly reduced rutile*. Physica Status Solidi A: Applied Research, 1980. **60**(2): p. 357.
29. Blumenthal, R.N. og D.H. Whitmore, *Thermodynamic Study of Phase Equilibria in the Titanium-Oxygen System within the TiO<sub>1.95</sub> - TiO<sub>2</sub> Region*. J. Electrochem. Soc., 1963. **110**: p. 92.
30. Picard, C. og P. Gerdanian, *Thermodynamic study of titanium oxides (TiO<sub>2-x</sub>) at 1050.deg.* Journal of Solid State Chemistry, 1975. **14**: p. 66.
31. Zador, S. og C.B. Alcock, *A thermodynamic study of Magneli and point defect phases in the titanium-oxygen system*. High Temperature Science, 1983. **16**(3): p. 187.
32. Cormack, A.N., et al., *Defect structures and energetics in nonstoichiometric rutile*. Advances in Ceramics, 1987. **23**: p. 283.
33. Shimizu, Y. og E. Iguchi, *Theory of the elastic strain energy due to crystallographic shear plane arrays in reduced rutile (TiO<sub>2</sub>)*. Physical Review B: Solid State, 1978. **17**(6): p. 2505.
34. Catlow, C.R.A. og R. James, *The formation and ordering of shear planes in nonstoichiometric oxides*. Chemical Physics of Solids and Their Surfaces, 1980. **8**: p. 108.
35. Bursill, L.A., et al., *Point, linear and extended defect structures in nonstoichiometric rutile*. Radiation Effects, 1983. **74**(1-4): p. 253.
36. Venkatu, D.A. og L.E. Poteat, *Diffusion of Titanium in Single Crystal Rutile*. Materials Science and Engineering, 1969. **5**: p. 258.

37. Lundy, T.S. og W.A. Coghlan, *Cation self-diffusion in rutile*. Journal de Physique, Colloque, 1973(9): p. 299.
38. Akse, J.R. og H.B. Whitehurst, *Diffusion of titanium in slightly reduced rutile*. J. Phys. Chem. Solids, 1978. **39**: p. 457.
39. Arita, M., et al., *Depth profile measurement by secondary ion mass spectrometry for determining the tracer diffusivity of oxygen in rutile*. Journal of the American Ceramic Society, 1979. **62**(9-10): p. 443.
40. Derry, D.J., D.G. Lees, og J.M. Calvert, *A study of oxygen self-diffusion in the C-direction of rutile using a nuclear technique*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1981. **42**(1): p. 57.
41. Haul, R. og G. Duembgen, *Oxygen mobility in TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and fused quartz by heterogeneous isotopic exchange*. Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 1962. **66**: p. 636.
42. Haul, R. og G. Duembgen, *Self-diffusion of oxygen in rutile crystals*. Physics and Chemistry of Solids, 1965. **26**(1): p. 1.
43. Millot, F. og C. Picard, *Oxygen self-diffusion in nonstoichiometric rutile TiO<sub>2-x</sub> at high temperature*. Solid State Ionics, 1988. **28-30**(Pt. 2): p. 1344.
44. Radecka, M. og M. Rekas, *Chemical diffusion in TiO<sub>2</sub>*. Diffusion and Defect Data--Solid State Data, Pt. A: Defect and Diffusion Forum, 2005. **237**: p. 468.
45. Barbanel, V.I. og V.N. Bogomolov, *Diffusion of defects in rutile during its partial reduction in a vacuum* Fizika Tverdogo Tela (Sankt-Peterburg), 1969. **11**(9): p. 2671.
46. Barbanel, V.I., et al., *Nature of the defects in partially reduced rutile crystals*. Fizika Tverdogo Tela (Sankt-Peterburg), 1969. **11**(2): p. 534.
47. Iguchi, E. og K. Yajima, *Diffusion of oxygen vacancies in reduced rutile (TiO<sub>2</sub>)*. Journal of the Physical Society of Japan, 1972. **32**(5): p. 1415.
48. Ait-Younes, N., F. Millot, og P. Gerdanian, *Isothermal transport in titanium oxide (TiO<sub>2-x</sub>). Part II. Chemical diffusion in titanium oxide (TiO<sub>2-x</sub>)*. Solid State Ionics, 1984. **12**: p. 437.
49. Millot, F., *Anisotropy of ionic transport properties of nonstoichiometric single crystals of rutile TiO<sub>2-x</sub> at high temperature*. Journal of Materials Science Letters, 1985. **4**(7): p. 902.
50. Ait-Younes, N., F. Millot, og P. Gerdanian, *Isothermal transport in titanium oxide (TiO<sub>2-x</sub>). Part I. Electromigration in titanium oxide (TiO<sub>2-x</sub>)*. Solid State Ionics, 1984. **12**: p. 431.
51. Johnson, O.W., *One-dimensional diffusion of Li in rutile*. Physical Review, 1964. **136**(1A): p. 284.
52. Kingsbury, P.I., W.D. Olsen, og O.W. Johnson, *Defects in Rutile. II. Diffusion of Interstitial Ions*. Physical Review, 1968. **175**: p. 1099.
53. Johnson, O.W., J.W. DeFord, og S.H. Paek, *Concentration dependent diffusion of proton in titanium dioxide: analysis of electronic effects in ionic diffusion*. Materials Science Research, 1975. **9**(Mass Transp. Phenom. Ceram.): p. 253.
54. Hill, G.J., *Effect of hydrogen on the electrical properties of rutile*. British Journal of Applied Physics, 1968. **[2]1**(9): p. 1151.



55. Bates, J.B., J.C. Wang, og R.A. Perkins, *Mechanisms for hydrogen diffusion in titanium dioxide*. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 1979. **19**(8): p. 4130.
56. Cathcart, J.V., et al., *Tritium diffusion in rutile (TiO<sub>2</sub>)*. Journal of Applied Physics, 1979. **50**(6): p. 4110.
57. Hirthe, W.M. og J.O. Brittain, *High-temperature steady-state creep in rutile*. Journal of the American Ceramic Society, 1963. **46**(9): p. 411.
58. Farb, N.E., O.W. Johnson, og P. Gibbs, *High-temperature deformation of rutile*. Journal of Applied Physics, 1965. **36**(5): p. 1746.
59. Venkatu, D.A., *Compressive creep of rutile at high temperatures. Comments*. Journal of the American Ceramic Society, 1972. **55**(1): p. 60.
60. Kofstad, P., K. Hauffe, og H. Kjollesdal, *Investigation on the oxidation mechanism of titanium*. Acta Chemica Scandinavica, 1958. **12**: p. 239.
61. Kofstad, P., P.B. Anderson, og O.J. Krudtaa, *Oxidation of titanium in the temperature range 800-1200 °C*. Journal of the Less-Common Metals, 1961. **3**: p. 89.
62. Henrich, V.E. og P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*. 1994, New York: Cambridge University Press. 464.
63. Lindan, P.J.D., N.M. Harrison, og M.J. Gillan, *Mixed Dissociative and Molecular Adsorption of Water on the Rutile (110) Surface*. Physical Review Letters, 1998. **80**(4): p. 762.
64. Panayotov, D.A. og J.T. Yates, Jr., *Depletion of conduction band electrons in TiO<sub>2</sub> by water chemisorption - IR spectroscopic studies of the independence of Ti-OH frequencies on electron concentration*. Chemical Physics Letters, 2005. **410**(1-3): p. 11.
65. Osvold, K., *High temperature corrosion of intermetallics based on aluminium*, in *Kjemisk institutt*. 1996, Universitetet i Oslo. s. 103.
66. Pfeifferkorn, G., *Electron-microscopic investigation of metal oxide layers*. Zeitschrift fuer Metallkunde, 1955. **46**: p. 204.
67. NIST og FIZ, *Inorganic Crystal Structure Database*. 2005: Karlsruhe.
68. Roine, A., *HSC Chemistry*. 2000, Outokumpu research Oy: Pori.
69. Barin, I., et al., *Thermochemical data of pure substances* 2ed. Vol. 2. 1993, Weinheim: VCH.
70. Hurlbut, C.S. og C. Klein, *Manual of mineralogy*. 19 ed. 1977, New York: John Wiley & Sons. 532.
71. Wagner, R.S. og W.C. Ellis, *Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth*. Applied Physics Letters, 1964. **4**(5): p. 89.
72. Smeggil, J.G., N.S. Bornstein, og M.A. DeCrescente, *The effect of sodium chloride(g) on the sodium sulfate-induced hot corrosion of nickel-aluminum*. Ash Deposits Corros. Impurities Combust. Gases, [Proc. Int. Conf.], 1978: p. 271.

## A. Appendiks

### 7.1 Kation diffusjon i TiO<sub>2</sub>

Flukstettheten til en partikkel i et materiale er gitt som

$$j_i = -\frac{\sigma_i}{(z_i e)^2} \left[ \frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (\text{A.1})$$

og gradienten i elektrisk potensial er

$$\frac{d\phi}{dx} = -\frac{i_{tot}}{\sigma_{tot}} - \sum_k \frac{t_k}{z_k e} \frac{d\mu}{dx} \quad (\text{A.2})$$

For fireverdige titanioner blir likningene

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{\sigma_{Ti^{4+}}}{(z_{Ti^{4+}} e)^2} \left[ \frac{d\mu_{Ti^{4+}}}{dx} + z_{Ti^{4+}} e \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (2.33)$$

$$\frac{d\phi}{dx} = -\frac{i_{tot}}{\sigma_{tot}} - \frac{t_{Ti^{4+}}}{z_{Ti^{4+}} e} \frac{d\mu_{Ti^{4+}}}{dx} + \frac{t_{e^-}}{z_{e^-} e} \frac{d\mu_{e^-}}{dx} \quad (2.34)$$

Ved å sette inn  $(z_{Ti^{4+}} e)^2 = 8e^2$  og omforme uttrykkene fås følgende likninger

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{\sigma_{Ti^{4+}}}{8e^2} \left[ \frac{d\mu_{Ti^{4+}}}{dx} + 4e \left( -\frac{i_{tot}}{\sigma_{tot}} - \frac{t_{Ti^{4+}}}{4e} \frac{d\mu_{Ti^{4+}}}{dx} + \frac{t_{e^-}}{e} \frac{d\mu_{e^-}}{dx} \right) \right] \quad (\text{A.3})$$

$$j_{Ti^{4+}} = +\frac{\sigma_{Ti^{4+}}}{8e^2} \frac{4e i_{tot}}{\sigma_{tot}} - \frac{\sigma_{Ti^{4+}}}{8e^2} \left[ \frac{d\mu_{Ti^{4+}}}{dx} - \frac{t_{Ti^{4+}}}{1} \frac{d\mu_{Ti^{4+}}}{dx} + \frac{4t_{e^-}}{1} \frac{d\mu_{e^-}}{dx} \right] \quad (\text{A.4})$$

Transporttallet til fireverdige titanioner,  $t_{Ti^{4+}} = \frac{\sigma_{Ti^{4+}}}{\sigma_{tot}}$ , benyttes i likningen og flukstettheten blir

$$j_{Ti^{4+}} = + \frac{t_{Ti^{4+}}}{2e} \frac{i_{tot}}{1} - \frac{\sigma_{Ti^{4+}} t_{e^-}}{8e^2} \left[ \frac{t_{e^-}}{t_{e^-}} \frac{d\mu_{Ti^{4+}}}{dx} + \frac{4t_{e^-}}{1} \frac{d\mu_{e^-}}{dx} \right] \quad (2.35)$$

Den elektrokjemiske likevekten mellom ladede og nøytrale ioner er  $Ti^{4+} + 4e^- = Ti(g)$  og kan uttrykkes i form av kjemisk potensial,  $\mu_{Ti^{4+}} + 4\mu_{e^-} = \mu_{Ti}$  og  $d\mu_{Ti^{4+}} + 4d\mu_{e^-} = d\mu_{Ti}$ . Det kjemiske potensialet til ladede partikler er ikke veldefinert, så potensialet til nøytrale partikler er ønskelig. Alle ladede ioner i flukslikningen erstattes derfor med nøytrale ioner og vi får uttrykket:

$$j_{Ti^{4+}} = + \frac{t_{Ti^{4+}}}{2e} \frac{i_{tot}}{1} - \frac{\sigma_{Ti^{4+}} t_{e^-}}{8e^2} \frac{d\mu_{Ti}}{dx} \quad (2.36)$$

$i_{tot} = 0$ , da prøven er en åpen krets, og flukstettheten er gitt

$$j_{Ti^{4+}} = - \frac{\sigma_{Ti^{4+}} t_{e^-}}{8e^2} \frac{d\mu_{Ti}}{dx} \quad (2.37)$$

Dette uttrykket gir fluksen i et gitt punkt i materialet. For å oppnå ”steady state”, og få en flukstetthet som er konstant blir fluksen integrert over tykkelsen på det tette oksidlaget i prøven:

$$\int_I^II j_{Ti^{4+}} dx = \int_I^II - \frac{\sigma_{Ti^{4+}} t_{e^-}}{8e^2} d\mu_{Ti} \quad (2.38)$$

Ved å bruke

$$\mu_{Ti^{4+}(g)} = \mu_{Ti^{4+}}^{\circ} + kT \ln p_{Ti} \quad (2.39)$$

og

$$d\mu_{Ti^{4+}(g)} = kT d \ln p_{Ti} \quad (2.40)$$

får vi uttrykket:

$$\int_I^{\Pi} j_{Ti^{4+}} dx = \int_I^{\Pi} - \frac{\sigma_{Ti^{4+}} t_{e^-}}{8e^2} kT d \ln p_{Ti} \quad (2.41)$$

Videre er  $\sigma_{Ti^{4+}} = \sigma_{tot} t_{Ti^{4+}}$ . Det antas at  $t_{e^-} \approx 1$  da  $t_{Ti^{4+}} \ll t_{e^-}$ . Vi får så følgende uttrykk

$$j_{Ti^{4+}} = - \frac{kT}{8e^2 X_I} \int_I^{\Pi} \sigma_{Ti^{4+}} d \ln p_{Ti} \quad (2.42)$$

### ***Flukstetthet som funksjon av mobilitet til fireverdige titaninterstitielle***

Ledingsevnen til en partikkel er gitt som funksjon av partikkelens mobilitet, konsentrasjon og ladning:

$$\sigma_i = ze u_i c_i \quad (A.5)$$

Videre har vi

$$\sigma_{Ti^{4+}} = \sigma_{Ti^{4\bullet}} = 4e u_{Ti^{4\bullet}} [Ti_i^{4\bullet}] \quad (2.43)$$

Dannelse av titaninterstitielle er gitt som

$$Ti^{4+}_{(g)} = Ti^{4\bullet}_i + 4e' \quad (A.6)$$

og

$$K_{Ti^{4\bullet}} = [Ti^{4\bullet}_i] n^4 p_{Ti}^{-1} \quad (A.7)$$

Vi antar at titaninterstitielle er de dominerende defektene og at

$$4[Ti^{4\bullet}_i] = [e'] \quad (A.8)$$

dette gir en konsentrasjon av titaninterstitielle lik

$$[Ti^{4\bullet}_i] = 4^{-4/5} K_{Ti^{4\bullet}}^{1/5} p_{Ti}^{1/5} \quad (2.48)$$

og

$$\sigma_{Ti^{4\bullet}} = 4 \cdot 4^{-4/5} e u_{Ti^{4\bullet}} K_{Ti^{4\bullet}}^{1/5} p_{Ti}^{1/5} \quad (A.9)$$

Dette uttrykket settes inn i flukslikningen

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{kT}{8e^2 X_i} \int_1^{\Pi} 4 \cdot 4^{-4/5} \cdot e u_{Ti^{4\bullet}} K_{Ti^{4\bullet}}^{1/5} p_{Ti}^{1/5} d \ln p_{Ti} \quad (A.10)$$

Ved å omforme uttrykket og integrere over  $pO_2$  får vi følgende uttrykk for titanionfluksen:

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{5}{4^{2/5}} \frac{kT}{e} u_{Ti^{4+}} K_{Ti^{4+}}^{1/5} \left( p_{Ti}^{1/5 II} - p_{Ti}^{1/5 I} \right) \frac{1}{X} \quad (A.11)$$

***Flukstetthet som funksjon av diffusjonskoeffisienten til fireverdige titanintersititelle***

Ved å sette Nernst-Einstein relasjonen, Likning A.12 og A.13, inn i uttrykket for flukstettheten, Likning A.11 får vi et nytt uttrykk for flukstettheten av titanioner.

$$D_i = B_i kT \quad (A.12)$$

$$u_i = z_i e B_i = \frac{z_i e}{kT} D_i \quad (A.13)$$

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{10}{4^{4/5}} D_{Ti^{4+}} K_{Ti^{4+}}^{1/5} \left( p_{Ti}^{1/5 II} - p_{Ti}^{1/5 I} \right) \frac{1}{X} \quad (A.14)$$

***Flukstetthet som funksjon av diffusjonskoeffisienten til fireverdige titanioner***

Fra tidligere har vi at

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{kT}{8e^2 X} \int_I^{II} \sigma_{Ti^{4+}} d \ln p_{Ti} \quad (2.42)$$

og

$$\sigma_{Ti^{4+}} = 4e u_{Ti^{4+}} [Ti^{4+}] \quad (2.43)$$

Disse likningene kombineres og vi får uttrykket:

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{kT}{8e^2 X_i} \int_i^{II} 4e u_{Ti^{4+}} [Ti^{4+}] d \ln p_{Ti} \quad (2.44)$$

Det antas av konsentrasjon av titanioner er uavhengig av  $pO_2$  og flukslikningen er gitt

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{4ekT}{8e^2 X_i} [Ti^{4+}] \int_i^{II} u_{Ti^{4+}} d \ln p_{Ti} \quad (2.45)$$

Ved å bruke Nernst-Einstein relasjonen gitt i Likning A.12, får vi

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{2}{X_i} [Ti^{4+}] \int_i^{II} D_{Ti^{4+}} d \ln p_{Ti} \quad (2.46)$$

Dette uttrykket kan forenkeles videre. Vi vet følgende:

$$D_{Ti^{4+}} [Ti^{4+}] = D_{Ti_i^{4\bullet}} [Ti_i^{4\bullet}] \quad (2.47)$$

og

$$[Ti_i^{4\bullet}] = 4^{-4/5} K_{Ti_i^{4\bullet}}^{1/5} P_{Ti}^{1/5} \quad (2.48)$$

Diffusjonskoeffisienten til titanioner er gitt som

$$D_{Ti^{4+}} = D_{Ti_i^{4\bullet}} [Ti^{4+}]^{-1} 4^{-4/5} K_{Ti_i^{4\bullet}}^{1/5} P_{Ti}^{1/5} \quad (2.49)$$

og vi definerer  $D_{0,Ti^{4+}}$  til å være

$$D_{0,Ti^{4+}} = D_{Ti^{4+}} [Ti^{4+}]^{-1} 4^{-4/5} K_{Ti^{4+}}^{1/5} \quad (2.50)$$

Flukslikningen kan videre skrives som

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{2}{X} [Ti^{4+}] D_{0,Ti^{4+}} \int_1^{\Pi} p_{Ti}^{1/5} d \ln p_{Ti} \quad (251)$$

og

$$j_{Ti^{4+}} = -\frac{10}{X} [Ti^{4+}] D_{0,Ti^{4+}} \left( p_{Ti}^{1/5 \Pi} - p_{Ti}^{1/5 I} \right) \quad (2.52)$$

Flukstettheten,  $j_{Ti^{4+}}$ , er gitt som antall partikler per  $cm^2$  per sekund og Avogadros konstant er gitt som antall partikler per mol.

der  $n_0$  er antall titan ioner som reagerer per enhetsareal og

$\frac{dn_0}{dt}$  er raten for antall Ti ioner som reagerer pr enhetsareal. Vi har derfor at

$$\frac{dn_0}{dt} = \frac{j_{Ti^{4+}}}{N_A} \quad (A.15)$$

Raten for antall  $TiO_2$  molekyler som reagerer pr enhetsareal fås ved å dele uttrykket på a fra  $Ti_aO_b$



$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{a} \frac{dn_0}{dt} \text{ og i dette tilfellet er } a = 1.$$

Raten for vekst av oksidtykkelsen,  $x$ , er gitt som  $\frac{dx}{dt}$ . Den fås ved å gange  $\frac{dn}{dt}$  med antall Ti molekyler i  $\text{TiO}_2$ , og deretter dele på  $c_0$ .  $c_0$  er gitt som antall titan ioner i  $\text{TiO}_2$  per  $\text{cm}^3$ .

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{c_0} \frac{dn}{dt} = \frac{a}{c_0} \frac{j_{\text{Ti}^{4+}}}{N_A} \quad (\text{A.16})$$

Raten for vekst av oksidtykkelsen kan derfor gis

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{c_0} \frac{dn}{dt} = \frac{a}{c_0} \frac{j_{\text{Ti}^{4+}}}{N_A} = -\frac{a}{c_0} \frac{1}{N_A} \frac{10}{4^{4/5}} D_{\text{Ti}^{4+}} K_{\text{Ti}^{4+}}^{1/5} \left( p_{\text{Ti}}^{1/5\text{II}} - p_{\text{Ti}}^{1/5\text{I}} \right) \frac{1}{X} \quad (5.12)$$

eller

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{c_0} \frac{dn}{dt} = \frac{a}{c_0} \frac{j_{\text{Ti}^{4+}}}{N_A} = -\frac{a}{c_0} \frac{1}{N_A} \frac{5}{4^{4/5} 2} \frac{kT}{e} u_{\text{Ti}^{4+}} K_{\text{Ti}^{4+}}^{1/5} \left( p_{\text{Ti}}^{1/5\text{II}} - p_{\text{Ti}}^{1/5\text{I}} \right) \frac{1}{X} \quad (5.12)$$

For en grundigere beskrivelse, se Kofstad, P. og T. Norby, [1].

## 7.2 Forsøksbetingelser

**Tabell A.1:** Oversikt over ulike forsøksbetingelser

| Prøve | Trykk /<br>Pa  | Bindemiddel | Sintringstemp<br>/ °C | Hastighet<br>/ °C/t | Platåtid<br>/ timer | Tetthet<br>grønnkropp<br>/ % | Tetthet<br>etter<br>sintring / % | Slipt og<br>polert |
|-------|----------------|-------------|-----------------------|---------------------|---------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| 1     | $4 \cdot 10^4$ | Ja          | 1100                  | 300                 | 3                   | ~45                          | ~55                              | nei                |
| 2     | $4 \cdot 10^4$ | Ja          | 1300                  | 300                 | 3                   | ~45                          | ~90                              | nei                |
| 3     | $4 \cdot 10^4$ | Ja          | 1300                  | 300                 | 3                   | ~45                          | ~85                              | ja                 |
| 4     | $4 \cdot 10^4$ | Ja          | 1300                  | 300                 | 3                   | ~45                          | ~85                              | nei                |
| 5     | $4 \cdot 10^4$ | Nei         | 1300                  | 350                 | 3                   | ~45                          | ~85                              | nei                |
| 6     | $4 \cdot 10^4$ | Nei         | 1300                  | 350                 | 3                   | ~45                          | ~90                              | nei                |
| A     | $7 \cdot 10^4$ | Ja          | 1250                  | 300                 | 3                   | ~50                          | ~70                              | nei                |
| B     | $7 \cdot 10^4$ | Ja          | 1250                  | 300                 | 3                   | ~50                          | ~85                              | nei                |
| C     | $7 \cdot 10^4$ | Ja          | 1250                  | 300                 | 3                   | ~50                          | ~85                              | nei                |
| D     | $1 \cdot 10^4$ | Ja          | 1250                  | 300                 | 3                   | ~50                          | ~90                              | nei                |
| E     | $7 \cdot 10^4$ | Ja          | 1250                  | 300                 | 3                   | ~45                          | ~80                              | nei                |
| Stav  | $4 \cdot 10^4$ | Ja          | 1250                  | 300                 | 3                   | ~70                          | ~95                              | nei                |
| 7     | $4 \cdot 10^4$ | Ja          | 1400                  | 250                 | 6                   | ~55                          | >98                              | ja                 |
| 8     | $4 \cdot 10^4$ | Ja          | 1400                  | 250                 | 6                   | ~60                          | >98                              | ja                 |
| 9     | $4 \cdot 10^4$ | Ja          | 1400                  | 250                 | 6                   | ~55                          | >98                              | ja                 |
| 10    | $4 \cdot 10^4$ | Ja          | 1400                  | 250                 | 6                   | ~55                          | >98                              | ja                 |
| 11    | $4 \cdot 10^4$ | Ja          | 1400                  | 250                 | 6                   | ~55                          | >98                              | ja                 |

**Tabell 4.4:** Oversikt over ulike forsøksbetingelser

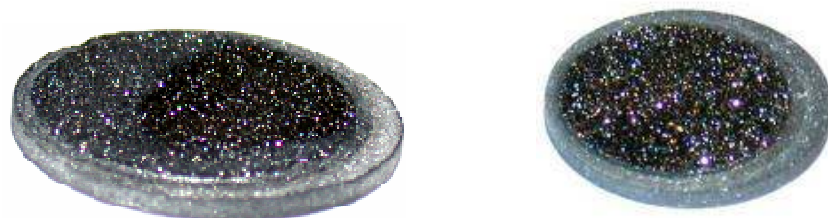
| Prøve | Formål  | Tid / dager | Gassblanding indre kammer*                  | Gassblanding ytre kammer*                   |
|-------|---|-------------|---|---|
| 1     | Undersøke betydning av bindemiddel, tetthet til prøvene samt effekt av sliping og polering.                           | 7 + 7       | 10 % H <sub>2</sub> så 100 % H <sub>2</sub> | 10 % H <sub>2</sub> så 100 % H <sub>2</sub> |
| 2     |   | 7           | 100 % H <sub>2</sub>                        | 100 % H <sub>2</sub>                        |
| 3     |   | 7 + 7       | 10 % H <sub>2</sub> så 100 % H <sub>2</sub> | 10 % H <sub>2</sub> så 100 % H <sub>2</sub> |
| 4     |   | 7           | 10 % H <sub>2</sub>                         | 10 % H <sub>2</sub>                         |
| 5     |   | 7 + 7       | 10 % H <sub>2</sub> så 100 % H <sub>2</sub> | 10 % H <sub>2</sub> så 100 % H <sub>2</sub> |
| 6     |   | 7 + 7       | 10 % H <sub>2</sub> så 100 % H <sub>2</sub> | 10 % H <sub>2</sub> så 100 % H <sub>2</sub> |
| A     | Undersøke betydning av mengde trykk ved kaldpressing samt retning ved kaldpressing, sintring og retning i målecellen. | 7           | 100 % H <sub>2</sub>                        | 100 % H <sub>2</sub>                        |
| B     |   | 7           | 100 % H <sub>2</sub>                        | 100 % H <sub>2</sub>                        |
| C     |   | 7           | 100 % H <sub>2</sub>                        | 100 % H <sub>2</sub>                        |
| D     |   | 7           | 100 % H <sub>2</sub>                        | 100 % H <sub>2</sub>                        |
| E     |   | 7           | 100 % H <sub>2</sub>                        | 100 % H <sub>2</sub>                        |
| Stav  | Undersøke betydning av en evt. temperaturgradient.  | 7           | 100 % H <sub>2</sub>                        | 100 % H <sub>2</sub>                        |
| 7     | Undersøke betydning av en pO <sub>2</sub> gradient.   | 7           | 70 % H <sub>2</sub> og 30 % Ar              | 100 % H <sub>2</sub>                        |
| 8     |   | 10          | 70 % H <sub>2</sub> og 30 % Ar              | 100 % H <sub>2</sub>                        |
| 9     |   | 14          | 70 % H <sub>2</sub> og 30 % Ar              | 100 % H <sub>2</sub>                        |
| 10    |   | 14          | 100 % H <sub>2</sub>                        | 70 % H <sub>2</sub> og 30 % Ar              |
| 11    | Måle fluks  | 31          | 100 % Ar                                    | 90 % H <sub>2</sub> og 10 % He              |

\* Alle gassblandinger ble fuktet med 0,025 atm.

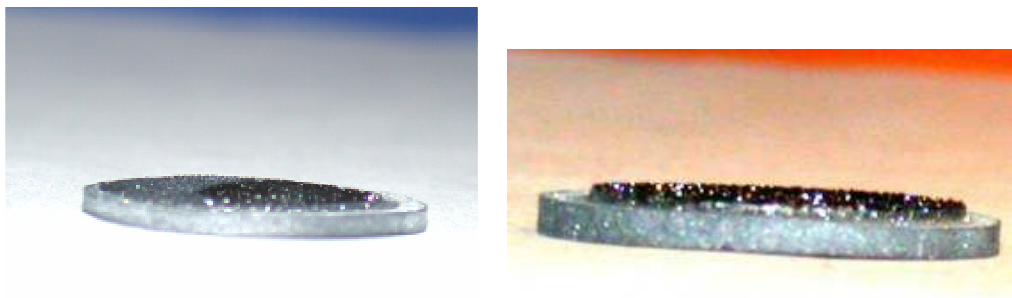
### 7.3 Optiske bilder av prøvene etter varmebehandling



Figur A.1: Optisk bilde av prøvene etter varmebehandling ved 1050 °C, diameter: ca 2 cm. Venstre: Prøve A etter 7 dager i 100 % fuktig  $H_2$ , underside,  $pO_2 \approx 9,9 \cdot 10^{-18}$  atm, vekst. Høyre: Prøve 7 etter 7 dager i en trykkgradient, underside,  $pO_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17}$  atm, vekst. SEM-analyse viste ingen forskjell mellom "hvitt" og "grått" område.

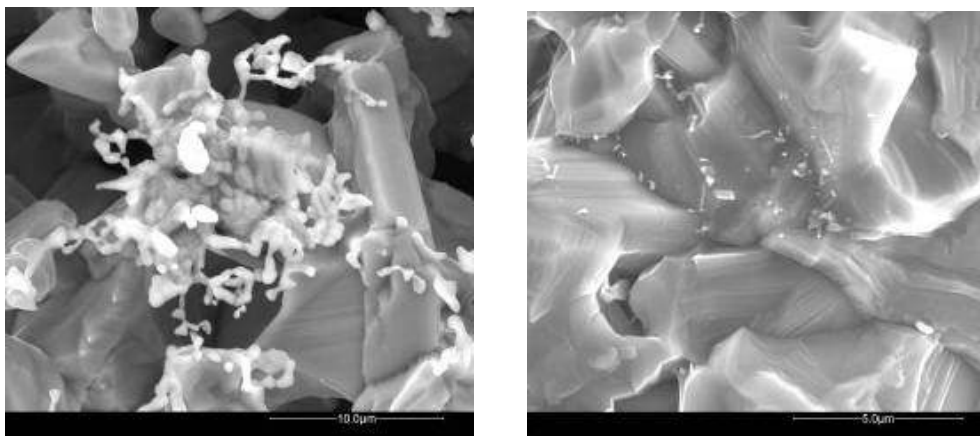


Figur A.2: Optisk bilde av prøvene etter varmebehandling ved 1050 °C, diameter: ca 2 cm. Venstre: Prøve 9 etter 14 dager i en trykkgradient, underside,  $pO_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17}$  atm, vekst. Høyre: Prøve 11 etter 31 dager i en trykkgradient, underside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-5}$  atm, vekst.

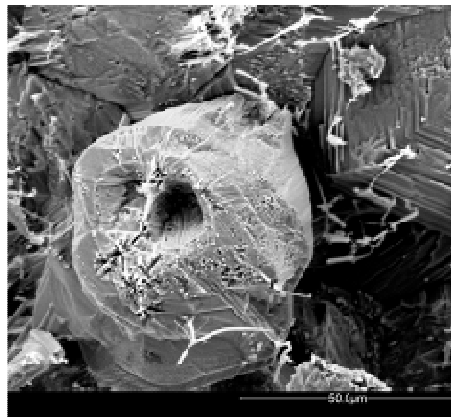
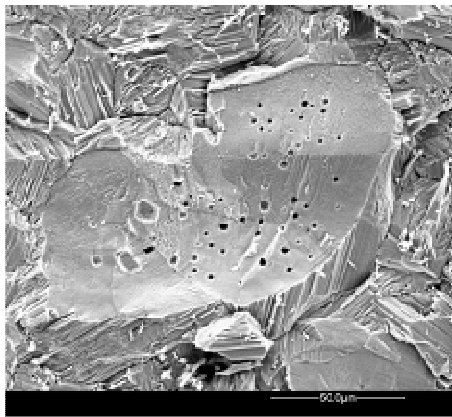


Figur A.3: Optisk bilde av prøvene etter varmebehandling ved 1050 °C, diameter: ca 2 cm. Venstre: Prøve 9 etter 14 dager i en trykkgradient, underside,  $pO_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , vekst. Høyre: Prøve 11 etter 31 dager i en trykkgradient, underside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ , vekst.

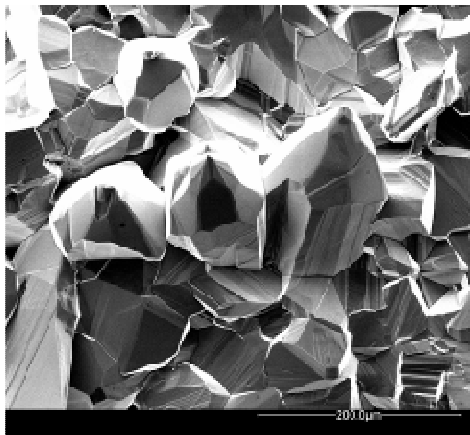
## 7.4 SEM-bilder av prøver etter varmebehandling



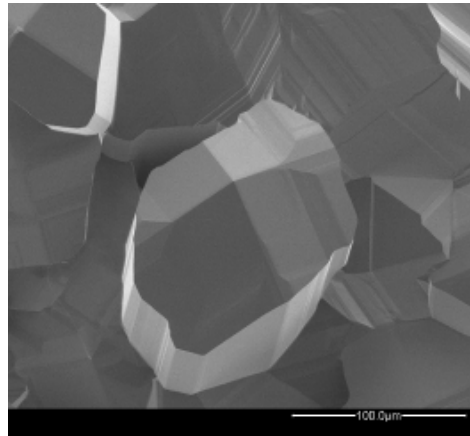
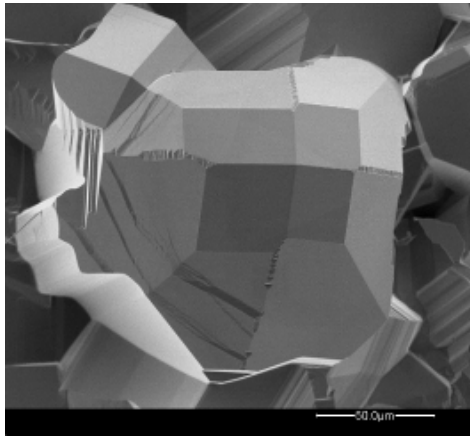
Figur A.4: Venstre: Prøve A etter 7 dager i 100 % fuktig  $H_2$ , overside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap. Høyre: prøve C, tverrsnitt, 7 dager i 100 % fuktig  $H_2$ . Detektor: Mix.



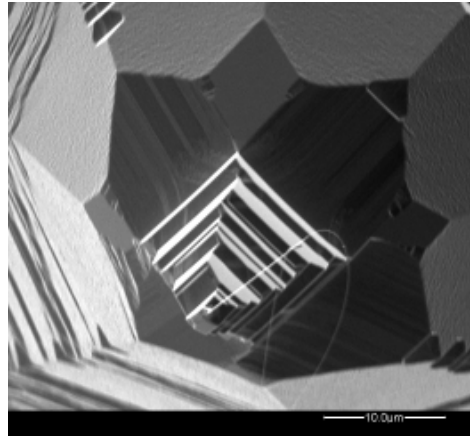
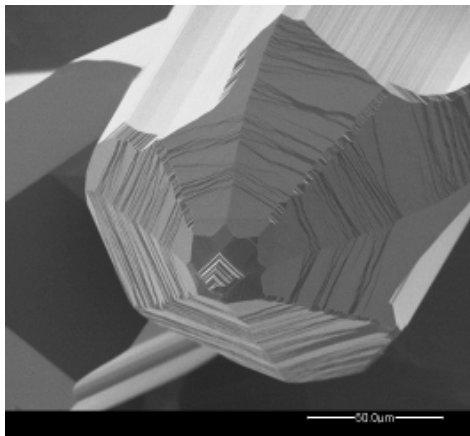
Figur A.5: Venstre og høyre: Prøve 9 etter 14 dager i en trykkgradient. Overside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap. Detektor: Mix.



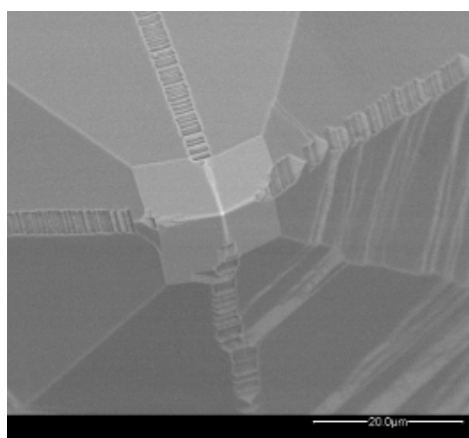
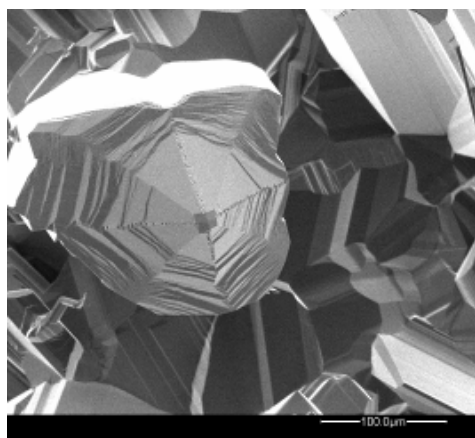
Figur A.6: Prøve 9 etter 14 dager i en trykkgradient. Detektor: ETD (venstre) og Mix (høyre). Venstre: underside,  $pO_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , vekst. Høyre: overside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap.



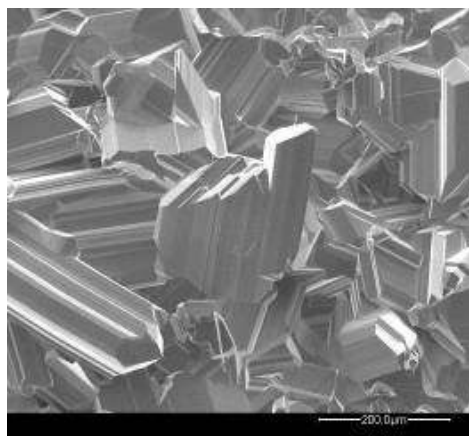
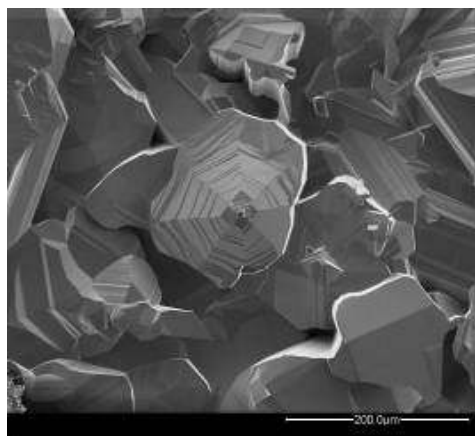
Figur A.7: Venstre og høyre: Prøve 11 etter 31 dager i en trykkgradient. Underside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ , vekst. Detektor: Mix.



Figur A.8: Venstre og høyre: Prøve 11 etter 31 dager i en trykkgradient. Underside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ , vekst. Detektor: Mix(venstre) og ETD (høyre).

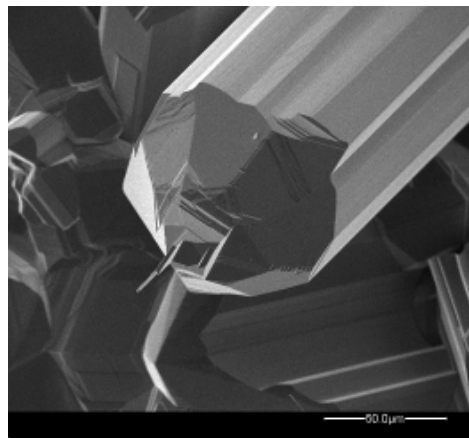
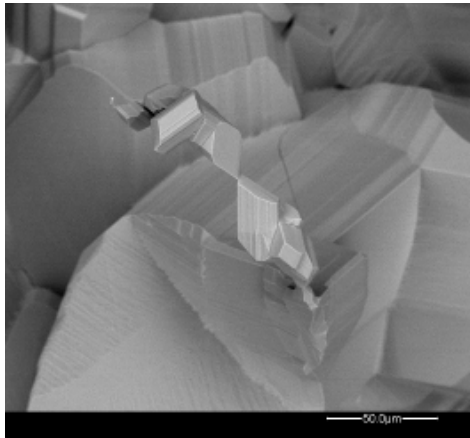


Figur A.9: Venstre og høyre: Prøve 11 etter 31 dager i en trykkgradient. Underside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ , vekst. Detektor: Mix.

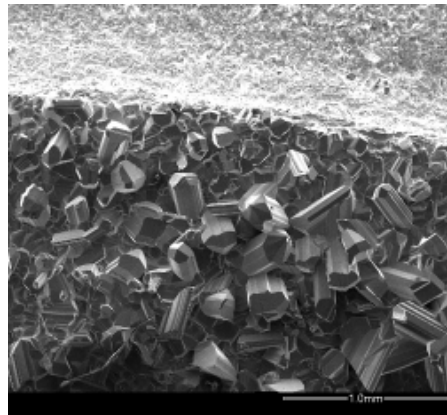
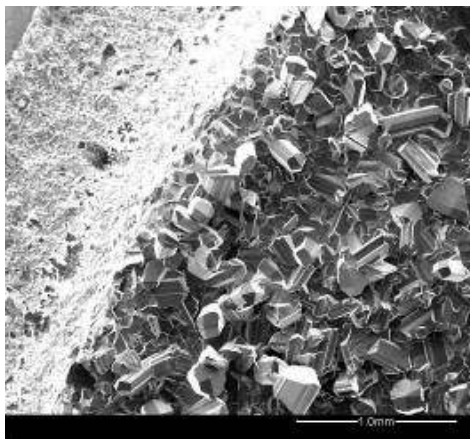


Figur A.10: Venstre og høyre: Prøve 11 etter 31 dager i en trykkgradient. Underside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ , vekst. Detektor: Mix(venstre) og ETD (høyre).

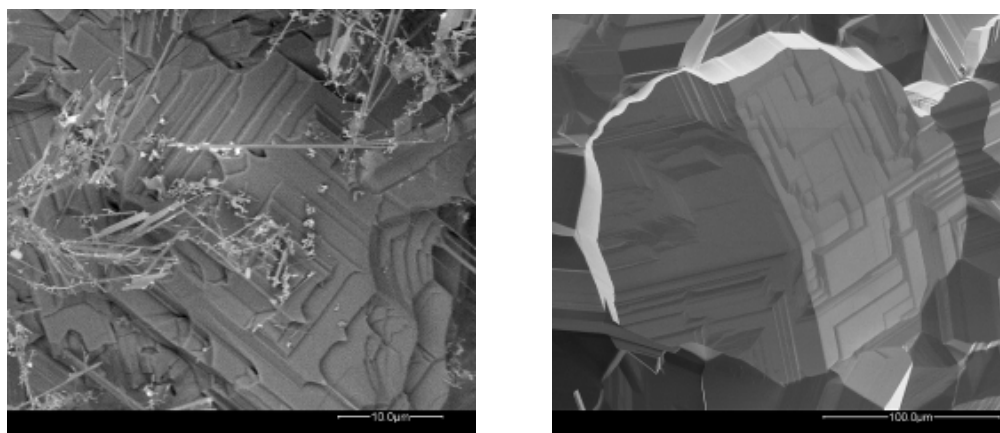




Figur A.11: Venstre og høyre: Prøve 11 etter 31 dager i en trykkgradient. Underside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ , vekst. Detektor: Mix(venstre) og ETD (høyre).

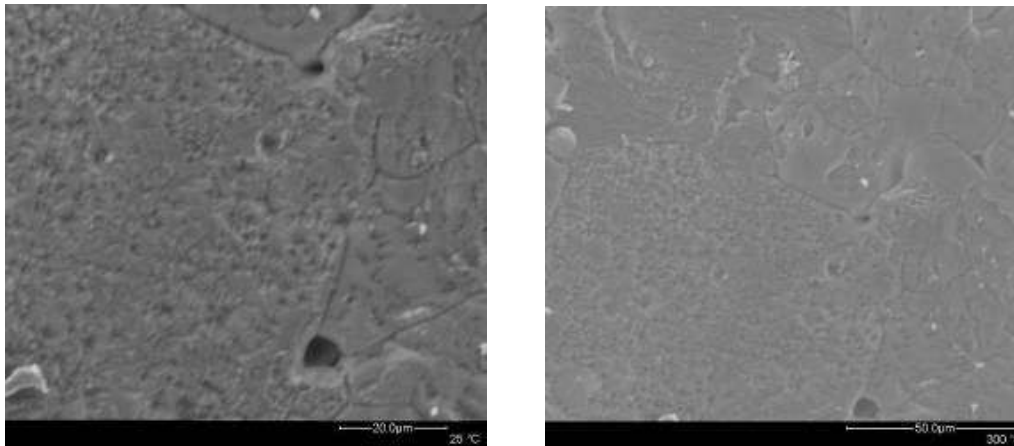


Figur A.12: Venstre og høyre: Prøve 11 etter 31 dager i en trykkgradient. Underside,  $pO_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ , vekst. Detektor: ETD.

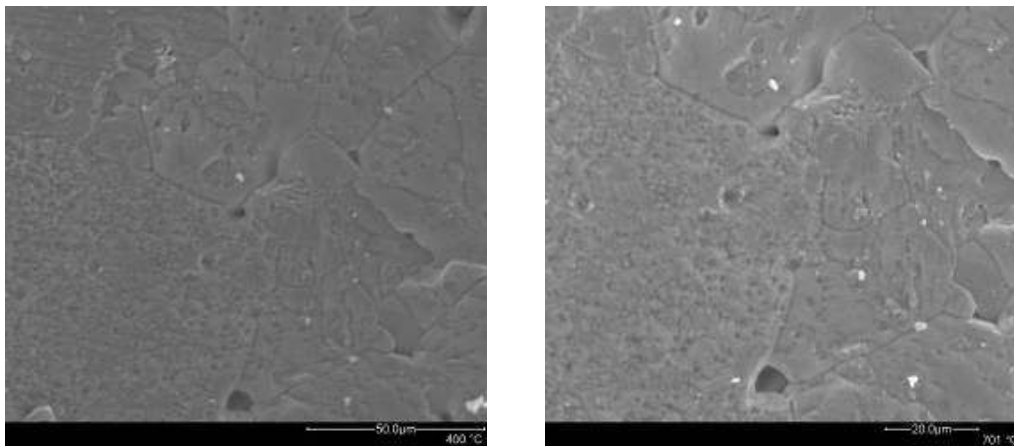


Figur A.13: Venstre og høyre: Prøve 11 etter 31 dager i en trykkgradient, overside,  $pO_2 \approx 1,4 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ , tap. Detektor: SSD (venstre) og Mix (høyre).

## 7.5 Elektronmikrokopering ved høye temperaturer

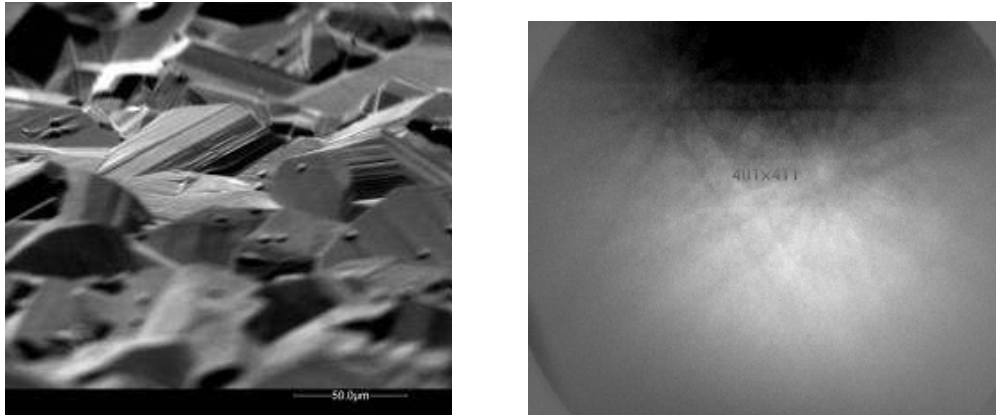


Figur A.14: SEM-bilde at  $\text{TiO}_2$  under oppvarming. Tetthet:  $> 98 \%$ . Detektor: GSED. Hastighet:  $2 - 10$  °C/min. Venstre:  $25$  °C. Høyre:  $300$  °C.

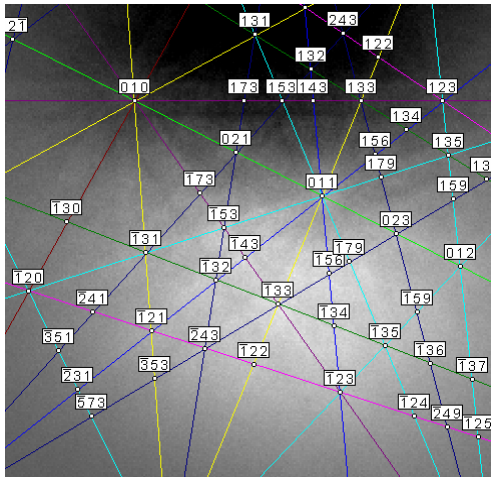


Figur A.15: SEM-bilde at  $\text{TiO}_2$  under oppvarming. Tetthet:  $> 98 \%$ . Detektor: GSED. Hastighet:  $2 - 10$  °C/min. Venstre:  $400$  °C. Høyre:  $701$  °C.

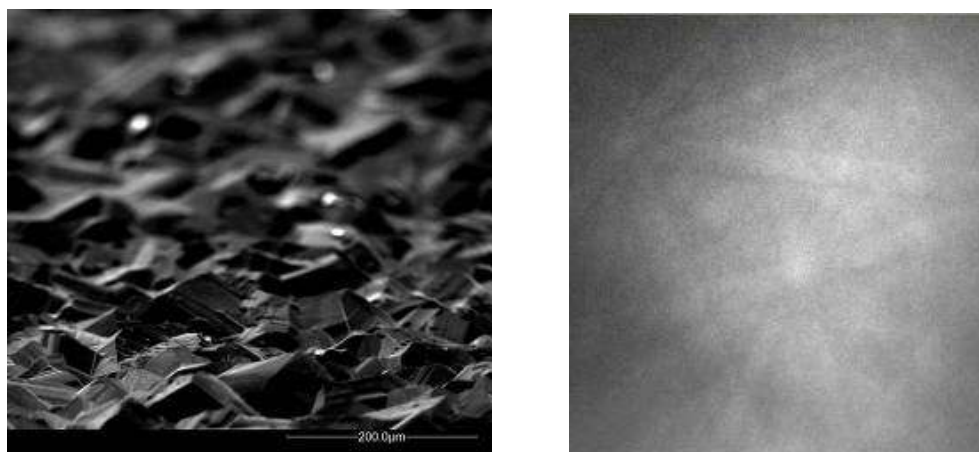
## 7.6 EBSD-analyse av krystaller



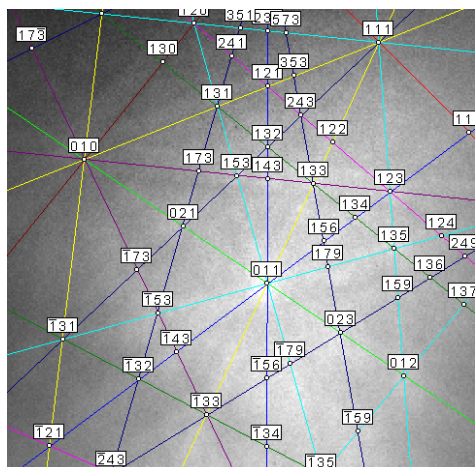
Figur A.16: Venstre: SEM-bildet av undersiden til prøve 8. Prøven er vippt 73,7°. Detektor: ETD. Høyre: Diffraksjonsbilde av krystallen som vises midt i bildet til venstre.



Figur A.17: Diffraksjonsmønsteret passer med rutil.



Figur A.18: Venstre: SEM-bildet av undersiden til prøve 8. Prøven er vippt  $73,7^\circ$ . Detektor: ETD. Høyre: Diffraksjonsbilde av krystallen som vises midt i bildet til venstre.



Figur A.19: Diffraksjonsmønsteret passer med rutil.

## 7.7 Nålvekst

**Tabell A.2:** Oversikt over lengde og bredde på nålene undersøkt i SEM

| Prøve | Tid<br>/dager | Prøvens overside              |                           |                | Prøvens underside              |                           |                |
|-------|---------------|-------------------------------|---------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------|----------------|
|       |               | Gassblanding<br>i ytre kammer | Lengde<br>/ $\mu\text{m}$ | Bredde<br>/ nm | Gassblanding<br>i indre kammer | Lengde<br>/ $\mu\text{m}$ | Bredde<br>/ nm |
| 1     | 7             | 10 % $\text{H}_2$             | 1 - 10                    | 50 - 200       | 10 % $\text{H}_2$              | 1 - 10                    | 50 - 200       |
| 3     | 7             | 10 % $\text{H}_2$             | 10 - 50                   | 50 - 100       | 10 % $\text{H}_2$              | 10 - 50                   | 50 - 100       |
| 4     | 7             | 10 % $\text{H}_2$             | 1 - 10                    | 50 - 200       | 10 % $\text{H}_2$              | 1 - 10                    | 50 - 200       |
| 5     | 7             | 10 % $\text{H}_2$             | 10 - 50                   | 200 - 300      | 10 % $\text{H}_2$              | 10 - 50                   | 200 - 300      |
| 6     | 7             | 10 % $\text{H}_2$             | 10 - 50                   | 50 - 100       | 10 % $\text{H}_2$              | 10 - 50                   | 50 - 100       |
| 1     | 7             | 100 % $\text{H}_2$            | 5 - 10                    | 30 - 300       | 100 % $\text{H}_2$             | 5 - 10                    | 30 - 300       |
| 2     | 7             | 100 % $\text{H}_2$            | 1 - 5                     | 20 - 500       | 100 % $\text{H}_2$             | 1 - 5                     | 20 - 500       |
| 3     | 7             | 100 % $\text{H}_2$            | 5 - 10                    | 50 - 100       | 100 % $\text{H}_2$             | 5 - 10                    | 50 - 100       |
| 5     | 7             | 100 % $\text{H}_2$            | 1 - 10                    | 50 - 400       | 100 % $\text{H}_2$             | 1 - 10                    | 50 - 400       |
| 6     | 7             | 100 % $\text{H}_2$            | 1 - 10                    | 50 - 500       | 100 % $\text{H}_2$             | 1 - 10                    | 50 - 500       |
| A     | 7             | 100 % $\text{H}_2$            | Ingen                     | Ingen          | 100 % $\text{H}_2$             | 10 - 50                   | 100 - 600      |
| B     | 7             | 100 % $\text{H}_2$            | 0,5 - 10                  | 100 - 600      | 100 % $\text{H}_2$             | 10 - 50                   | 100 - 300      |
| C     | 7             | 100 % $\text{H}_2$            | 1 - 5                     | 200 - 300      | 100 % $\text{H}_2$             | 5 - 10                    | 200 - 700      |
| D     | 7             | 100 % $\text{H}_2$            | 1 - 5                     | 100 - 500      | 100 % $\text{H}_2$             | 1 - 4                     | 100 - 300      |
| E     | 7             | 100 % $\text{H}_2$            | 50 - 80                   | 200 - 600      | 100 % $\text{H}_2$             | 1 - 5                     | 200 - 400      |
| Stav  | 7             | 100 % $\text{H}_2$            | 10 - 20                   | 100 - 200      | 100 % $\text{H}_2$             | 10 - 20                   | 100 - 200      |
| 7     | 7             | 100 % $\text{H}_2$            | 5 - 40                    | 100 - 400      | 70 % $\text{H}_2$ + 30 % Ar    | 10 - 1000                 | 200 - 300      |
| 8     | 8             | 100 % $\text{H}_2$            | 5 - 10                    | 100 - 200      | 70 % $\text{H}_2$ + 30 % Ar    | 10 - 20                   | 200 - 400      |
| 9     | 14            | 100 % $\text{H}_2$            | 5 - 10                    | 500 - 1000     | 70 % $\text{H}_2$ + 30 % Ar    | 1 - 4                     | 300 - 500      |

|    |    |                               |           |               |                      |         |           |
|----|----|-------------------------------|-----------|---------------|----------------------|---------|-----------|
| 10 | 14 | 70 % H <sub>2</sub> + 30 % Ar | 50 - 100  | 200 - 300     | 100 % H <sub>2</sub> | 10 - 40 | 200 - 300 |
| 11 | 31 | 90 % H <sub>2</sub> + 10 % He | 100 - 150 | 100 -<br>1500 | 100 % Ar             | 1 - 5   | 200 - 600 |

---

## 7.8 Partialtrykk over prøvene

**Tabell 5.4:** pO<sub>2</sub> og pTi i indre og ytre kammer, samt trykkforhold over prøvene

| Prøve        | pO <sub>2</sub> indre<br>kammer / atm | pO <sub>2</sub> ytre<br>kammer / atm | pTi indre<br>kammer / atm | pTi ytre<br>kammer / atm | r(pO <sub>2</sub> )   | r(pTi)               |
|--------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|
| A            | $9,92 \cdot 10^{-18}$                 | $1,10 \cdot 10^{-17}$                | $8,54 \cdot 10^{-23}$     | $1,03 \cdot 10^{-22}$    | 1,18                  | 1,37                 |
| 7, 8<br>og 9 | $2,25 \cdot 10^{-17}$                 | $1,10 \cdot 10^{-17}$                | $5,03 \cdot 10^{-23}$     | $1,03 \cdot 10^{-22}$    | 0,49                  | 2,05                 |
| 10           | $1,10 \cdot 10^{-17}$                 | $2,25 \cdot 10^{-17}$                | $1,03 \cdot 10^{-22}$     | $5,03 \cdot 10^{-23}$    | 2,05                  | 0,49                 |
| 11           | $\sim 1 \cdot 10^{-5}$                | $1,36 \cdot 10^{-17}$                | $1,08 \cdot 10^{-34}$     | $8,32 \cdot 10^{-23}$    | $1,30 \cdot 10^{-12}$ | $7,70 \cdot 10^{11}$ |

## 7.9 Vekst av oksidlag

**Tabell 5.5:** Prøvenes tid i cellen, tetthet, tykkelse, tykkelse på tett lag og porestørrelse.

| Prøve | Tid /<br>dager | Tetthet / % | Prøvens tykkelse<br>/ mm | Tykkelse på tett lag<br>/ μm | Gjennomsnittlig<br>porestørrelse / μm |
|-------|----------------|-------------|--------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| A     | 7              | ~70         | 1,9                      | 45 - 55                      | 5 - 15                                |
| 7     | 7              | >98         | 1,6 - 1,7                | 60 - 100                     | 5 - 15                                |
| 8     | 10             | >98         | 1,7 - 1,8                | 100 - 130                    | 10 - 50                               |
| 9     | 14             | >98         | 1,2 - 1,3                | 100 - 180                    | 1 - 10                                |
| 10    | 14             | >98         | 1,8 - 1,9                | -                            | 10 - 30                               |
| 11    | 31             | >98         | 1,5                      | 300 - 450                    | 5 - 15                                |



## 7.10 Diffusjonskoeffisienter

**Tabell 5.8:**  $D_{0,Ti^{4+}}$  beregnet fra den lineære modellen hvor det antas at oksidtykkelsen,  $x$ , er lik null ved tid lik null.

| Prøve | $D_{0,Ti^{4+}} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ |
|-------|---|
| 7     | $4,1 \cdot 10^{-5}$                         |
| 8     | $4,2 \cdot 10^{-5}$                         |
| 9     | $2,7 \cdot 10^{-5}$                         |
| 11    | $5,0 \cdot 10^{-6}$                         |

**Tabell 5.9:**  $D_{0,Ti^{4+}}$  beregnet fra den lineære modellen, hvor det antas at oksidtykkelsen ikke er lik null ved tid lik null.

| Prøve | $D_{0,Ti^{4+}} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ |
|-------|---|
| 7     | $3,0 \cdot 10^{-5}$                         |
| 8     | $3,2 \cdot 10^{-5}$                         |
| 9     | $2,3 \cdot 10^{-5}$                         |

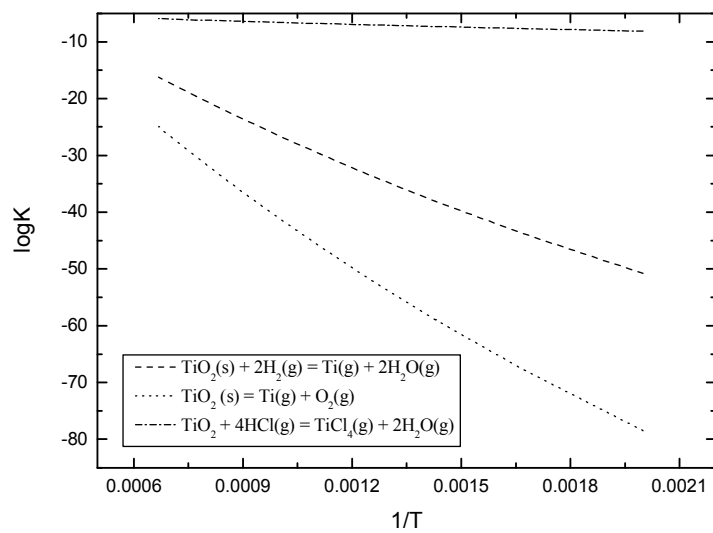
**Tabell 5.12:**  $D_{0,Ti^{4+}}$  beregnet fra den parabolske modellen hvor det antas at oksidtykkelsen,  $x$ , er lik null tid lik null. ved

| Prøve | $D_{0,Ti^{4+}} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ |
|-------|---|
| 7     | $9,9 \cdot 10^{-7}$                         |
| 8     | $1,3 \cdot 10^{-6}$                         |
| 9     | $1,5 \cdot 10^{-6}$                         |
| 11    | $7,1 \cdot 10^{-7}$                         |

**Tabell 5.13:**  $D_{0,Ti^{4+}}$  beregnet fra den parabolske modellen, hvor det antas at oksidtykkelsen ikke er lik null ved tid lik null.

| Prøve | $D_{0,Ti^{4+}} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ |
|-------|---|
| 7 - 9 | $2,0 \cdot 10^{-6}$                         |

## 7.11 Likevektet for aktuelle reaksjoner



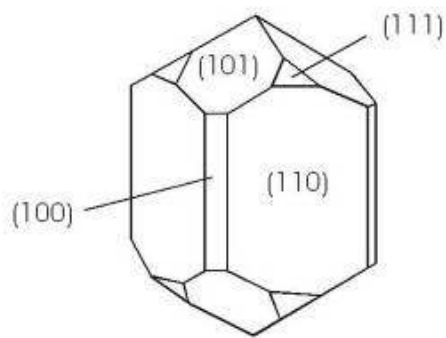
Figur A.20: Likevektskonstanten for aktuelle reaksjoner.

## 7.12 Temperaturgradienter for å motvirke kationtransport

**Tabell A.3:** Oversikt over hvilke temperaturgradient som er nødvendig for å motvirke kationtransport, ved ulike atmosfærer. Temperatur: 1000 °C.

| Side I           |                 |                   | Side II         |                   | Gradient / °C |
|------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|---------------|
| MO <sub>2</sub>  | pH <sub>2</sub> | pH <sub>2</sub> O | pH <sub>2</sub> | pH <sub>2</sub> O |               |
| TiO <sub>2</sub> | 10 atm          | 10 atm            | 1 atm           | 2 atm             | 21            |
| CeO <sub>2</sub> | 10 atm          | 10 atm            | 1 atm           | 2 atm             | 19            |
| ZrO <sub>2</sub> | 10 atm          | 10 atm            | 1 atm           | 2 atm             | 15            |
| SiO <sub>2</sub> | 10 atm          | 10 atm            | 1 atm           | 2 atm             | 22            |
| TiO <sub>2</sub> | 10 atm          | 10 atm            | 1 atm           | 100 ppm           | 226           |
| CeO <sub>2</sub> | 10 atm          | 10 atm            | 1 atm           | 100 ppm           | 207           |
| ZrO <sub>2</sub> | 10 atm          | 10 atm            | 1 atm           | 100 ppm           | 179           |
| SiO <sub>2</sub> | 10 atm          | 10 atm            | 1 atm           | 100 ppm           | 238           |

## 7.13 Idealisert rutilkrystall



Figur A.21: Eksempel på rutilkrystall man kan finne i naturen. Figuren er hentet fra [1].